

N° D'ORDRE

111

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ANDRÉ SIROT

Licencié ès-sciences

1^{re} THÈSE

Contribution à l'Étude des phénomènes d'équilibre
et d'entraînement

Séparation quantitative des métaux alcalino-terreux

2^{me} THÈSE

Proposition donnée par la Faculté

Soutenues en juillet 1933 devant la Commission d'examen

MM. R. LOCQUIN.....	Président,
J. THOVERT.....	} Examinateurs.
M. LEMARCHANDS....	

ALGER

IMPRIMERIE « LA TYPO-LITHO »

3, RUE DE NORMANDIE

1933

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ANDRÉ SIROT

Licencié ès-sciences

1^{re} THÈSE

**Contribution à l'Étude des phénomènes d'équilibre
et d'entraînement**

Séparation quantitative des métaux alcalino-terreux

2^{me} THÈSE

Proposition donnée par la Faculté

Soutenues en juillet 1933 devant la Commission d'examen

MM. R. LOCQUIN.....	} <i>Président,</i> <i>Examineurs.</i>
J. THOVERT.....	
M. LEMARCHANDS....	

ALGER

IMPRIMERIE « LA TYPO.LITHO »

5, RUE DE NORMANDIE

1933

UNIVERSITÉ DE LYON - FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. GRIGNARD, O. ✱, ☿ I, ✚, P. N., Membre de l'Institut.

Assesseur

M. VANEY, ✱, ☿ I, ✚.

Professeurs honoraires

MM. VESSIOT, O. ✱, ☿ I.
GÉRARD, O. ✱, ☿ I, ✚C.
RIGOLLOT, ✱, ☿ I.
COUTURIER, ✱, ☿ I, ✚.

Professeurs titulaires

MM. GRIGNARD, O. ✱, ☿ I, ✚, P. N., Membre de l'Institut, *Chimie générale.*
DULAC, ✱, ☿ I, *Calcul différentiel et intégral.*
MASCART, ✱, ☿ I, ✚, *Astronomie physique.*
SIRE, ☿ I, ✚, *Mécanique rationnelle et appliquée.*
MEUNIER, O. ✱, ☿ I, *Chimie industrielle.*
BEAUVERIE, ✱, ☿ I, ✚C., *Botanique.*
THOVERT, ✱, ☿ I, ✚, *Physique.*
CARDOT, ☿, *Physiologie générale et comparée.*
VANEY, ✱, ☿ I, ✚, *Zoologie.*
LONGCHAMBON, ✱, ☿, ☿, *Minéralogie théorique et appliquée.*
LOCQUIN, ✱, ☿ I, *Chimie générale.*
ROMAN, ☿ I, *Géologie.*
DÉJARDIN, ☿, *Physique.*
DOUIN, ✱, ☿, ☿, *Botanique.*

Professeurs titulaires (sans chaire)

MM. LEMARCHANDS, ☿ I, *Chimie industrielle.*
EYRAUD, ☿, *Mathématiques.*
SOLLAUD, ☿ I, *Zoologie.*

Maîtres de conférences et Chargés de cours complémentaires

MM. AUMÉRAS, ☿, *Chimie physique.*
FROMAGEOT, *Chimie biologique.*
BONNET, ☿ I, *Zoologie appliquée et Zootechnie.*
MAYET, ✱, ☿ I, ✚, *Anthropologie.*
PELOSSE, ☿ I, *Sériciculture.*
DONCIEUX, ☿ I, *P. C. N. supérieur.*
SEYEWETZ, ✱, ☿ I, *Matières colorantes artificielles.*
Mlle BACHRACH, ☿ I, *Physiologie.*
MM. DARESTE DE LA CHAVANNE, ☿ I, *Géologie.*
DUFAY, *Astrophysique.*
VIRET, *Etude des Roches.*
RANSON, *Géométrie supérieure.*

Secrétaire

M. ROUX.



A MONSIEUR LE PROFESSEUR M. LEMARCHANDS

Hommage de profonde reconnaissance.

A MA MERE; À MA FEMME

Témoignage de tendre affection.

INTRODUCTION

L'étude que j'ai entreprise est une pierre minime apportée au grandiose édifice que constituera la chimie analytique quantitative lorsqu'elle aura atteint le degré de perfection que M. le Professeur H. LE CHATELIER (1) lui a assigné.

Les faits analytiques obéissent aux lois dominant les réactions chimiques: l'élimination d'un corps, d'une solution, par précipitation, entraîne l'existence de phénomènes d'équilibre dus à la solubilité du ou des précipités. D'autre part, l'entraînement des corps dissous, par le précipité, est encore une des complications de l'analyse quantitative. L'étude minutieuse de tous ces faits expérimentaux a été généralement négligée dans l'étude des réactions analytiques. M. le Professeur LE CHATELIER a montré que tant qu'on ne se déciderait pas à préciser exactement ces phénomènes, la chimie analytique quantitative ne sortirait pas de l'empirisme dans lequel elle a jusqu'ici vécu.

Il a lui-même posé des problèmes analytiques qu'ont résolu un certain nombre de ses élèves et une contribution déjà importante a été apportée à l'analyse quantitative.

Les recherches expérimentales qui sont consignées dans les pages qui suivent sont destinées à donner une précision scientifique au problème de la séparation des métaux alcalino-terreux à l'état de chromates. Elles complètent une étude déjà faite de la séparation de ces métaux sous forme de sulfates (2).

Cette étude m'a été suggérée par M. LEMARCHANDS, Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon. Je suis heureux de lui apporter ici un témoignage de profonde reconnaissance pour la direction et les conseils qu'il a bien voulu m'accorder à l'occasion de ce travail et qui m'ont été si précieux.

C'est un agréable devoir pour moi de remercier également mon maître M. POUGET, qui a bien voulu faciliter mon travail en mettant à ma disposition le matériel de son laboratoire. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma vive reconnaissance.

PREMIÈRE PARTIE

PRÉLIMINAIRES

CHAPITRE PREMIER

Etude théorique. - Historique

Je me propose, dans ce travail, d'étudier une méthode de séparation des métaux alcalino-terreux et plus spécialement une méthode de dosage du baryum en présence de calcium ou de strontium.

Généralement cette séparation, surtout celle du baryum et du calcium se fait au moyen de l'acide sulfurique, car la solubilité du sulfate de calcium est environ mille fois plus grande que celle du sulfate de baryum.

Cependant tous les auteurs mentionnent la précipitation du baryum à l'état de chromate. La solubilité du chromate de baryum est, à la température ordinaire, voisine de 3,5 milligrammes par litre (3), celle du chromate de strontium environ 1200 milligrammes et celle du chromate de calcium 4200 milligrammes. Cette différence de solubilité entre les trois chroma-

tes constitue donc une base solide pour l'établissement d'une méthode de séparation.

Je supposerai dans tout ce qui va suivre que les métaux à séparer se trouvent à l'état de chlorures, ce qui est généralement le cas dans l'analyse. Pour faire une étude précise de cette question, il est nécessaire de se placer dans les conditions où l'on se trouve lorsqu'on veut effectuer cette séparation et de discuter, aussi complètement que possible, à l'aide des lois physico-chimiques, les phénomènes qui doivent se produire.

La solution neutre des deux chlorures est additionnée de chromate de potassium: la précipitation donne:



mais:

1° BaCrO^4 n'est pas complètement insoluble dans l'eau, ce qui cause une première erreur dans le dosage.

2° KCl a une action dissolvante sur BaCrO^4 qui régénère K^2CrO^4 et BaCl^2 , d'où une deuxième raison de précipitation incomplète.

3° Lorsque la précipitation s'effectue en présence de CaCl^2 ou de SrCl^2 , ces sels réagissent sur BaCrO^4 pour en redissoudre une partie, selon les équations:



Ces actions réversibles tendront à s'opposer partiellement à la précipitation du chromate de baryum. Lorsque les équilibres ci-dessus exprimés sont réalisés, le chromate de baryum résultant de la double décomposition peut se produire, saturer la solution, puis précipiter.

Le baryum se répartit donc en :

chromate précipité,
chromate saturant la solution,
chlorure en équilibre avec les autres sels.

Quelle est l'importance des phénomènes d'équilibre qui se produisent dans cette séparation des métaux alcalino-terreux ? Quelles erreurs limitent la précision du dosage ? Peuvent-elles être mesurées et peut-on par conséquent les corriger et rectifier des résultats expérimentaux erronés ?

C'est à toutes ces questions que je me suis proposé de donner une réponse satisfaisante dans les pages qui suivent.

Application de la loi des phases.

Je l'appliquerai sous la forme que lui a donné
M. H. LE CHATELIER :

$$V - v = m - q + p - r$$

V est la variance finale,
 v les conditions initiales,
 m les composants réels,
 p les tenseurs physiques,
 q le nombre de réactions réversibles,
 r le nombre de phases.

On a évidemment ici :

$$V + v = 5 - 1 + 2 - 2 = 4$$

Si nous fixons la pression et la température (deux conditions initiales sont fixées)

$$V + v = 2$$

le système devient divariant. Pour l'observer en équilibre, il faut donc fixer encore deux concentrations ou se donner des conditions initiales qui fournissent des relations entre ces concentrations.

Nous nous donnerons :

1° la concentration initiale de KCl;

2° la quantité de CrO^+Ba dissoute.

On observera que CrO^+Ba étant corps de fond, la concentration de CrO^+Ba est déterminée, mais ce n'est pas là une relation nouvelle, car elle était déjà déterminée par la fixation de p et de t .

Mais le surplus de CrO^+Ba dissous, détermine l'égalité des concentrations de BaCl^2 et de CrO^+K^2 , ce qui crée une relation entre ces deux concentrations. La connaissance préalable du poids de KCl mis en jeu permet d'autre part de calculer le poids de KCl restant à l'équilibre.

L'équilibre est alors entièrement déterminé.

L'introduction du chlorure de calcium ou du chlorure de strontium ne modifie pas la variance du système car si l'introduction de CaCl^2 augmente de 2 le nombre des constituants réels (CaCl^2 et CrO^+Ca qui prend naissance), par contre 2 réactions réversibles sont aussi créées :



et celle de l'action dissolvante de CaCl^2 sur BaCrO^+ :



$m - q$ n'est donc pas modifié et reste toujours égal à 4; p et r ne sont d'autre part pas modifiés.

Application de la loi d'action de masse.

Les trois équilibres précédents seront complètement déterminés et les concentrations connues quantitativement, si j'arrive à établir expérimentalement la constante d'équilibre de chacune des réactions suivantes :

$$K_1 = \frac{C_{CrO^4K^2} \cdot C_{BaCl^2}}{C_{CrO^4Ba^2} \cdot C_{KCl}^2}$$

$$K_2 = \frac{C_{CrO^4Ca} \cdot C_{BaCl^2}}{C_{CrO^4Ba} \cdot C_{CaCl^2}}$$

$$K_3 = \frac{C_{CrO^4Sr} \cdot C_{BaCl^2}}{C_{CrO^4Ba} \cdot C_{SrCl^2}}$$

Ces formules, appliquées aux doubles décompositions salines, donnent souvent des rapports trop peu constants. LEWIS a introduit récemment une nouvelle notion qui permet d'obtenir une application beaucoup plus rigoureuse de la loi d'action de masse à ces doubles décompositions salines. Il a montré, en utilisant les principes de la thermodynamique (4), qu'il était indispensable, pour appliquer correctement cette loi, d'y remplacer la concentration ordinairement utilisée, par une concentration différente, mais bien déterminée, à laquelle il a donné le nom d'« *Activité* ». D'après la théorie de l'activité, cette grandeur A est définie comme étant une concentration telle qu'introduite dans la loi d'action de masse, elle donne à K une valeur constante.

Etat actuel de la question.

Les phénomènes d'équilibre interviennent donc pour fausser la méthode de séparation des trois métaux envisagés. La présence du chlorure de calcium ou du chlorure de strontium empêche d'autant plus la précipitation du baryum à l'état de chromate, que leur concentration dans la solution est plus forte et c'est leur action quantitative qu'il s'agit précisément d'établir. Les analystes ne s'étaient jamais souciés de l'importance de l'effet des phénomènes d'équilibre empêchant les réactions analytiques d'être complètes avant que M. H. LE CHATELIER eut précisé leur rôle et leur importance :

« La précision des dosages, écrit M. H. LE CHATELIER, dépend avant tout de la solubilité des précipités utilisés... Le plus important, peut-être, de tous les facteurs de la précipitation, dit-il, est le phénomène d'entraînement des sels solubles par les précipités. Trop souvent, en se basant sur la différence de solubilité de deux corps, on essaye des méthodes d'analyse qui ne conduisent en fait à aucune séparation... Dans certains cas, il a été observé des entraînements tellement importants que le poids du corps soluble entraîné est supérieur à celui du précipité insoluble. »

Faits antérieurement connus.

Solubilité du chromate de baryum. — P. SCHWEIZER (5) et R. FRÉSÉNIUS (6) indiquent que :

86.957 parties d'eau, à la température ordinaire, dissolvent 1 partie de BaCrO_4 .

- 23.000 parties d'eau bouillante, dissolvent 1 partie de BaCrO_4 .
- 49.381 parties d'une solution à 0,75 % d'acét. d'amm. (15°), dissolvent 1 partie de BaCrO_4 .
- 45.152 parties d'une solution à 0,5 % de nitrate d'ammoniaque (14°), dissolvent 1 partie de BaCrO_4 .
- 23555 parties d'une solution à 1,5 % d'acétate d'amm. (15°), dissolvent 1 partie de BaCrO_4 .
- 22.998 parties d'une solution à 0,5 % de chlorure d'amm., dissolvent 1 partie de BaCrO_4 .
- 3.670 parties d'une solution à 1 % d'acide acétique, dissolvent 1 partie de BaCrO_4 .
- 2.618 parties d'une solution à 5 % d'acide acétique, dissolvent 1 partie de BaCrO_4 .
- 1.986 parties d'une solution à 10 % d'acide acétique, dissolvent 1 partie de BaCrO_4 .
- 1.893 parties d'une solution à 10 % d'acide chromique, dissolvent 1 partie de BaCrO_4 .

Solubilité du chromate de strontium. — D'après ATHERSON SEIDELL (7) à 15° , 100 grs d'eau dissolvent 0,12 grs de chromate de strontium.

Solubilité du chromate de calcium. — D'après le même auteur (7) la solubilité du chromate de calcium décroît avec la température, de 4,3 grs à 18° jusqu'à 0,42 gr. à 100° pour 100 grammes de solution.

Recherches antérieures.

a) Sur la précipitation du Baryum.

FRÉSÉNIUS (8) dit: « A la solution neutre du sel de baryum, étendue à 200 cmc. environ on ajoute 4 à

6 gouttes d'acide acétique à 1,065 de densité et on précipite à l'ébullition avec une solution de chromate d'ammonium ajoutée en léger excès. On laisse refroidir puis on filtre sur creuset de Gook et on lave à l'eau bouillante jusqu'à disparition de la réaction des chlorures. On calcine ensuite jusqu'à ce que le précipité offre une coloration jaune uniforme.»

CHESNEAU (9) part d'une solution chlorhydrique qu'il neutralise presque par l'ammoniaque, puis il additionne d'acétate de soude pour rendre la liqueur purement acétique; il ajoute alors un excès de chromate neutre de potassium, lave sur filtre le précipité obtenu et calcine à basse température en évitant l'action réductrice du filtre.

TREADWELL (10) préconise la même méthode que FRÉSÉNIUS; il ajoute: « la solubilité du chromate de baryum est augmentée d'une façon appréciable par la présence de quantités croissantes d'acides acétique ou chromique; la solubilité est augmentée dans une bien plus faible mesure dans des solutions neutres de sels ammoniacaux. Par addition de petites quantités de chromate d'ammonium neutre, la solubilité est réduite presque à zéro. »

**b) Sur les méthodes de séparation d'avec le Calcium
et le Strontium.**

D'après TREADWELL (10) la séparation des métaux alcalino-terreux entre eux se fait en deux temps. L'auteur suppose le mélange à l'état de nitrates secs. Il traite ce mélange par de l'éther-alcool dans lequel le nitrate de calcium seul est soluble; dans la solution aqueuse du résidu, on sépare le baryum à l'état de chromate et dans la liqueur filtrée, le strontium est dosé à l'état de sulfate.

a) *Séparation du calcium d'avec le strontium et le baryum.* — La solution alcoolique contenant les trois métaux est évaporée à sec. Après refroidissement, on traite les sels secs par dix fois leur poids d'alcool absolu; après agitations pendant 1-2 heures, on ajoute un volume égal d'éther absolu, on agite et on laisse déposer douze heures. Alors on filtre avec toutes les précautions désirables, on évapore à sec la liqueur filtrée, on dissout le nitrate de calcium dans l'eau et on le précipite à l'état d'oxalate.

Lorsqu'on a peu de calcium, la séparation est complète. En présence de quantités plus grandes de nitrate de calcium, une partie de celui-ci est entraînée par le précipité. Il faut alors faire une double précipitation.

b) *Séparation du baryum d'avec le strontium d'après FRÉSÉNIUS (11).* — Le résidu, formé des nitrates de baryum et de strontium est dissous dans l'eau. On précipite le baryum, en milieu acétique, par le chromate d'ammonium, mais le précipité de chromate de baryum contient toujours du strontium et une deuxième précipitation est, ici aussi, nécessaire.

Enfin le strontium se trouvant dans la solution filtrée est précipité à l'état de sulfate.

Mais ces dissolutions et précipitations répétées ont de multiples inconvénients:

1° Chaque nouvelle addition d'eau dissout une certaine quantité de baryum, surtout à chaud, comme le préconisent les auteurs;

2° La précipitation se fait en milieu légèrement acétique et le chromate de baryum est beaucoup plus soluble dans l'eau acétique, ou chargée d'acétate d'ammoniaque que dans l'eau pure.

CHAPITRE II

Plan de travail.

— —

Le précipité de chromate de baryum se filtre d'autant mieux que la précipitation est faite à une température plus élevée. J'ai essayé plusieurs précipitations à froid et ai obtenu des précipités de nature colloïdale filtrant très mal, et passant à travers les filtres. C'est pour cette raison que j'ai préféré effectuer la précipitation à l'ébullition. D'ailleurs, la solubilité du chromate de baryum, dans ces conditions, est encore assez minime, pour permettre d'opérer ainsi.

Pour étudier cette méthode de séparation du baryum d'avec le calcium et le strontium, je déterminerai successivement :

A

- 1° La solubilité de BaCrO_4 dans l'eau bouillante.
- 2° La solubilité de BaCrO_4 dans les solutions étendues et bouillantes de chlorure de potassium.
- 3° La solubilité de BaCrO_4 dans les solutions étendues et bouillantes de chlorure de calcium.
- 4° La solubilité de BaCrO_4 dans les solutions étendues et bouillantes de chlorure de strontium.

B

- 1° J'interpréterai les résultats obtenus dans la détermination des solubilités.
- 2° Je calculerai les concentrations et les constantes d'équilibre.
- 3° Je calculerai les coefficients d'activité des différents chlorures.
- 4° Je construirai les abaques de correction des dosages.

C

Je rechercherai s'il y a entraînement du calcium et du strontium par le baryum.

Je déterminerai donc tout d'abord la quantité de chromate de baryum qui se dissout dans 1000 grammes d'eau à l'ébullition, lorsque le chromate de baryum est corps de fond. Cette quantité est fixée sous la pression atmosphérique.

Lorsqu'on connaît la solubilité de ce chromate dans les solutions de chlorure de potassium, de chlorure de calcium et de chlorure de strontium, on peut calculer l'équilibre qui se réalise dans les doubles réactions salines :



La solution est saturée de chromate de baryum dissous; une autre partie du baryum se trouve égale-

ment en solution à l'état de chlorure et enfin il s'est formé des quantités de CrO^4K^2 , CrO^4Ca , CrO^4Sr équivalentes à celles du BaCl^2 formé. Quand on connaît les quantités des corps mis en expérience, il est facile de calculer la concentration de tous les corps à l'équilibre.

Les abaques tracés alors représenteront la quantité de chromate de baryum dissous à l'état de chlorure. Ces courbes permettront donc d'effectuer rapidement les corrections à apporter aux dosages Ba-Ca et Ba-Sr.

Enfin elles nous permettront de rechercher si, dans un dosage de baryum en présence de calcium ou de strontium, il y a entraînement de ces deux derniers éléments.

DEUXIÈME PARTIE

TRAVAIL EXPÉRIMENTAL

CHAPITRE PREMIER

A. - Préparation des corps purs.

Préparation du chlorure de baryum pur.

Pour préparer ce sel, je me suis servi du chlorure de baryum pur POULENC. Je l'ai purifié par trois cristallisations successives de la façon suivante. D'après ABEGG (12) et également d'après ATHERTON SEIDELL, Ph. D. (7), la solubilité de $\text{BaCl}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$ dans l'eau à 100° est de 58,8 grs pour 100 parties d'eau. D'après les mêmes auteurs, la solubilité à 20° n'est plus que de 35,7 grs. Par refroidissement des solutions saturées à chaud, j'ai obtenu des cristaux de plus en plus purs. Le produit obtenu après les trois cristallisations a été vérifié. Le chlorure de baryum, chauffé à $100-110^\circ$, doit perdre son eau de cristallisation. J'ai donc porté à 130° à l'étuve électrique et jusqu'à poids constant un poids de $\text{BaCl}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$ égal à 11,9324 grs. Au bout de sept heures la perte de poids était de

1,7480 gr.; au bout de quatorze heures elle était de 1,7622 gr., au lieu de 1,7599 gr., théoriquement, soit, par molécule de chlorure de baryum, 2,002 molécules d'eau.

Préparation du chromate de potassium pur.

D'après ATHERTON SEIDELL, la solubilité du chromate de potassium à 100° varie de 75.6 grs à 82.2 grs pour 100 grammes d'eau, suivant les auteurs: à 20°, elle n'est plus que de 63 grammes environ. En refroidissant une solution saturée à 100°, de chromate de potassium, j'obtiens la cristallisation du produit. Après trois cristallisations successives le produit était vérifié par précipitation à l'état de chromate de baryum. Les chiffres obtenus indiquent une pureté de 99.6 à 99,8 %. Le faible écart avec les chiffres théoriques provient certainement de la solubilité très minime du chromate de baryum dans l'eau.

Préparation du chromate de baryum pur.

Ce produit a été obtenu par double décomposition à chaud entre une solution de chromate de potassium et une de chlorure de baryum. Le produit obtenu, quelques grammes, mis en suspension dans un litre d'eau environ a été porté à l'ébullition pendant plusieurs heures dans un ballon en pyrex. Lorsque l'ébullition cesse, le dépôt se fait rapidement: l'eau était décantée de suite. La même opération, répétée plusieurs fois, permettait d'éliminer complètement le chromate de potassium et le chlorure de baryum avec une très faible perte de BaCrO_4 presque insoluble. Le chromate de baryum ainsi obtenu était séché à l'étuve électrique, puis calciné au moufle électrique à 1000°.

Préparation du chlorure de strontium pur.

J'ai purifié le chlorure de strontium pur **POULENC** par trois cristallisations successives, me basant sur la différence de solubilité de ce sel à 100° et à la température ordinaire. En raison des propriétés des sels de strontium, intermédiaires entre celles des sels de baryum et de calcium; j'ai vérifié la pureté du sel obtenu par dosage à l'état de sulfate et de carbonate, d'après **FRÉSENUS**. Dans les deux cas, les résultats ont donné 99,7 à 99,9 % de pureté.

Préparation du chromate de strontium pur.

J'ai opéré exactement comme pour la préparation du chromate de baryum pur.

Préparation du chlorure de calcium pur.

Ce corps a été préparé à partir du chlorure de calcium pur **POULENC**. Dans une solution concentrée de chlorure de calcium j'ai fait passer un courant d'acide chlorhydrique anhydre. Le chlorure de baryum étant insoluble dans une telle solution, et la solution étant restée limpide pendant toute la durée de l'expérience, le chlorure de calcium ne contenait pas trace de baryum. Après avoir fait cristalliser et avoir chassé l'acide chlorhydrique retenu par les cristaux en les chauffant légèrement, j'ai préparé une solution de chlorure de calcium que j'ai dosée au moyen de l'oxalate d'ammonium préalablement purifié par cristallisation fractionnée (13).

B. - Appareils utilisés.

Les mesures de solubilité du chromate de baryum dans l'eau à 100° ont été faites dans des ballons en pyrex de un litre environ de capacité. Le col, très court, de 4 cm. de diamètre et rodé à l'émeri, venait s'ajuster dans un bouchon, également en pyrex. Celui-ci, creux, était soudé à un tube de 0 m. 50 environ de longueur, qui servait de réfrigérant. Pour que la condensation de la vapeur émise par la solution portée à l'ébullition fut aussi complète que possible, ce tube était prolongé par un réfrigérant ascendant.

Ces appareils m'ont donné toute satisfaction. Ce sont les mêmes qui m'ont servi pour la détermination de la solubilité du chromate de baryum dans les solutions étendues et bouillantes de chlorure de potassium, de chlorure de calcium et de chlorure de strontium.

Ma boîte de poids a été vérifiée avec soin. Je n'ai pas trouvé d'erreurs relatives supérieures à $2/1000$.

Pour les mesures précises des solutions je ne me suis servi que de pipettes étalonnées à écoulement libre. Les différentes burettes qui m'ont été nécessaires pour mesurer des volumes quelconques de liquide, principalement dans la recherche de l'entraînement du calcium et du strontium par le baryum ont été également soigneusement vérifiées et n'ont pas donné d'erreurs relatives supérieures à $1/200$.

Toutes les filtrations ont été faites à l'aide de la trompe à vide, sur creusets en verre d'Iéna. Ceux-ci ont présenté une différence de poids parfois assez sensible lorsqu'ils étaient nettoyés à l'acide chlorhydrique, mais par contre ils supportent un chauffage jus-

qu'au voisinage de 600 degrés sans subir de perte de poids.

Les évaporations des solutions de chromates ont été faites uniquement dans des capsules en platine et les chromates préparés ont été calcinés également dans des creusets en platine. Toutes les évaporations ont été faites à l'étuve électrique et les calcinations dans un four ou dans un moufle électrique, afin d'éviter l'action des gaz réducteurs sur les chromates.

J'ai été amené ainsi à étudier l'action sur ces chromates, d'une part de la silice et d'autre part des gaz réducteurs. Pour ne pas allonger le texte de considérations un peu en dehors du sujet, je rejette cette étude dans un appendice.

CHAPITRE II

Solubilité du chromate de baryum dans l'eau pure à 100°

Une quantité voisine de 2 à 4 décigrammes de chromate de baryum, pesée à deux dixièmes de milligrammes près, était introduite dans le ballon à expérience avec une quantité d'eau bidistillée⁽¹⁾ voisine de 300 grammes. Il restait dans le ballon un espace plus que suffisant pour que l'ébullition puisse s'effectuer sans difficultés. La vapeur d'eau émise se condensait presque complètement dans le tube et le réfrigérant. Je n'ai le plus souvent constaté qu'une évaporation inférieure à 10 grammes, après une durée d'ébullition de sept à huit heures, sauf cependant pendant les mois de grosses chaleurs où la réfrigération se faisait moins bien. Pendant la durée de l'ébullition le liquide était fréquemment agité de façon à aider la

(1) La détermination de la solubilité d'un corps tel que le chromate de baryum demandant beaucoup de précision, je ne me suis servi pour cette détermination que d'une eau distillée préalablement et que je redistillais moi-même dans un appareil en pyrex de deux litres de capacité. De temps en temps, j'en évaporais un demi-litre dans une capsule en platine. Le résidu sec était négligeable. D'ailleurs pour ce travail tout entier, je me suis toujours servi d'eau bidistillée dans un appareil en pyrex.

dissolution du chromate de baryum, mais l'ébullition seule maintient déjà une agitation assez vive de la solution.

La solution était ensuite filtrée à l'aide de la trempe sur creuset en verre d'Iéna. La durée de la filtration ne dépassait pas deux minutes pendant lesquelles le liquide était maintenu à l'ébullition. La solution filtrée ne se trouble pas après refroidissement. Lorsque le ballon dans lequel j'avais opéré était revenu à la température ordinaire, le chromate de baryum non dissous était rassemblé sur le creuset au moyen d'une solution saturée à froid du même sel. Le creuset était ensuite séché, calciné au four électrique et pesé après refroidissement dans un dessiccateur à anhydride phosphorique. D'autre part, la solution chaude, filtrée était également pesée, puis évaporée dans une capsule de platine à l'étuve électrique. Le résidu était calciné et pesé. On pouvait contrôler ainsi l'exactitude de la première détermination.

J'ai obtenu, au cours de plusieurs expériences, des résultats assez concordants. J'ai toujours opéré sur le même chromate de baryum. Les différents auteurs qui se sont occupés de la question donnent des chiffres qui ne concordent guère. FRÉSEXUS (6) indique une solubilité de 11,5 milligrammes par litre à la température ordinaire (86.957 parties d'eau dissolvent une partie de chromate de baryum) et de 43,5 milligrammes dans l'eau bouillante (23.000 parties d'eau bouillante dissolvent une partie de chromate de baryum). KOLRAUSCH et ses collaborateurs n'ont trouvé, à partir de mesures de conductibilité, qu'une solubilité de 3,53 milligrammes par litre, à 18°.

Résultats obtenus.

La solubilité du chromate de baryum varie certainement avec la grosseur des grains mis en expérience. Je reviendrai plus longuement sur cette question (3^e Partie, Chapitre III). En employant toujours le même chromate de baryum j'ai, au cours de nombreuses expériences, obtenu une solubilité voisine de 12 milligrammes par litre. Voici, parmi les plus concordants, trois nombres qui expriment la solubilité du chromate de baryum, en milligrammes, pour 1.000 grammes de solution bouillante :

11,71 11,93 11,8 (Moyenne = 11,81)

c'est ce dernier chiffre : 11,81 que j'ai adopté.

Remarque.

La concentration du chromate de baryum à 100°, pour 1.000 grammes d'eau, exprimée en millimolécules grammes est :

$$C_{CrO_4Ba} = \frac{11,81}{253,5} = 0,0465$$

Je supposerai dans tout ce qui va suivre que cette solubilité du chromate de baryum dans l'eau reste constante, lorsqu'une solution aqueuse de ce sel, solution qui peut également contenir d'autres sels, se trouve en contact avec du chromate de baryum solide.

CHAPITRE III

Solubilité du chromate de baryum dans les solutions de chlorure de potassium.

Pour déterminer cette solubilité, je me suis servi du même appareil que pour la détermination de la solubilité du chromate de baryum dans l'eau pure.

Quelques décigrammes de chromate de baryum étaient introduits dans le ballon, au contact de solutions de chlorure de potassium de concentrations variables. J'ai déterminé cette solubilité dans des solutions dont la concentration en sel variait de 1 à 8 %. Au chromate de baryum, j'ajoutais d'abord une certaine quantité d'eau distillée, puis un nombre de centimètres cubes, très exactement mesuré avec une seule pipette, de la solution de chlorure de potassium titrée.

L'opération était conduite comme précédemment, et après une ébullition de sept à huit heures, la solution bouillante était filtrée sur creuset de verre, puis rapidement pesée à un gramme près. J'attendais jusqu'au lendemain matin; le ballon qui contenait encore du chromate de baryum était alors à la température du laboratoire. Je faisais tomber dans le creuset, au moyen d'un jet de pissette contenant une solution

saturée de chromate de baryum à la température ordinaire, le chromate de baryum adhérent au ballon. Je lavais le précipité avec cette même solution jusqu'à élimination complète de la réaction des chlorures. En opérant ainsi avec une solution saturée à froid de chromate de baryum, j'évitais toute dissolution de chromate. Le précipité était ensuite séché, calciné et pesé comme précédemment.

A cause des erreurs expérimentales importantes ⁽¹⁾, pour chaque concentration en chlorure de potassium, quatre ou cinq expériences ont été faites. Les résultats indiqués sont ceux donnés par les deux expériences se rapprochant le plus du résultat moyen.

Voici (tableau n° 1) les résultats obtenus.

(1) Une erreur de deux dixièmes de milligramme dans la pesée du chromate de baryum non dissous, a une grande répercussion sur tous les résultats. Par exemple, une erreur de 0,0002 gr. dans l'expérience n° 2 (pesée 0,3930 gr. au lieu de 0,3932 gr.), conduit à une solubilité de 33,75 milligrammes par litre au lieu de 32,92 milligrammes. L'erreur relative est de 2,5 % pour cette simple différence de 2 dixièmes de milligramme dans une pesée.

TABLEAU N° 1



NUMÉROS de l'expérience	MIS EN JEU		POIDS de sol. filtrée en grs.	BaCrO ₄ en grammes		CONCENTRATION de la solution filtrée en grammes de KCl		BaCrO ₄ dissous dans 1,000 grammes de solution	
	Poids de BaCrO ₄ en grs.	Poids de KCl en sol. en grs.		non dissous	dissous	p. 100 grs. d'eau	p. 100 grs. de solut.	Total en m/m grs.	Total en m.
2	0,4012	5,883	243	0,3932	0,0080	2,48	2,43	32,92	0,130
4	0,4080	5,883	245	0,4001	0,0079	2,46	2,41	32,24	0,127
5	0,4213	11,766	342	0,4066	0,0147	3,56	3,44	42,98	0,1695
9	0,3482	11,766	344	0,3335	0,0147	3,54	3,42	42,73	0,169
11	0,2718	11,766	287,5	0,2578	0,0140	4,27	4,10	48,70	0,192
12	0,4006	11,766	288	0,3870	0,0136	4,26	4,09	47,22	0,186
14	0,4105	17,649	342	0,3916	0,0189	5,44	5,16	55,26	0,218
17	0,4212	17,649	341	0,4014	0,0198	5,46	5,18	58,06	0,229
19	0,2730	17,649	290	0,2553	0,0177	6,48	6,09	61,03	0,241
20	0,2712	17,649	290	0,2536	0,0176	6,48	6,09	60,69	0,239
23	0,4002	23,532	341	0,3780	0,0222	7,41	6,91	65,10	0,257
26	0,4160	23,532	340	0,3940	0,0220	7,43	6,93	64,71	0,255
28	0,2756	29,415	340	0,2506	0,0250	9,47	8,65	73,53	0,290
29	0,4036	29,415	338	0,3789	0,0247	9,53	8,70	73,08	0,288
31	0,3992	1,780	251	0,3934	0,0056	0,72	0,71	22,31	0,088
32	0,4012	1,780	250	0,3956	0,0056	0,72	0,71	22,40	0,088
35	0,3996	3,560	252	0,3926	0,0070	1,43	1,41	27,78	0,110
37	0,3998	3,560	248	0,3929	0,0069	1,43	1,44	27,81	0,110

Nota. — Les poids donnés en m sont exprimés en milli-molécules-grammes dans 1000 grammes de solution à l'équilibre.

Remarque. — Les expériences n°s 31, 32, 35, 37 se rapportant à des concentrations plus faibles ont été faites postérieurement aux précédentes avec des solutions de KCl à 178 grs par litre (10 cmc = 1,78 gr.) tandis que les premières étaient effectuées en se servant d'une solution de KCl à 117,66 gr. par litre (100 cmc = 11,766 gr.).

CHAPITRE IV

Solubilité du chromate de baryum dans les solutions de chlorure de calcium.

Pour déterminer la solubilité du chromate de baryum dans les solutions étendues et bouillantes de chlorure de calcium, je me suis encore servi des mêmes ballons en pyrex que précédemment. Le temps d'ébullition était toujours de 7 à 8 heures, après quoi la filtration avait lieu sur creuset en verre d'Iéna. Le chromate non dissous était rassemblé sur le filtre avec la solution, saturée à froid, de chromate de baryum, lavé jusqu'à élimination complète des chlorures, puis calciné et pesé après refroidissement dans un dessiccateur à anhydride phosphorique.

Voici les résultats obtenus :

TABLEAU N° 2



NUMÉROS de l'expérience	MIS EN JEU		POIDS de solution filtrée en grammes	BaCrO ₄ en grammes		CONCENTRATION de la solution filtrée en grammes de CaCl ₂		BaCrO ₄ dissous dans 1.000 grammes de solution	
	Poids de BaCrO ₄ en grs.	Poids de CaCl ₂ en sol. en grs.		non dissous	dissous	p. 100 grs. d'eau	p. 100 grs. de sol.	Total en m/m grs.	Total en m
2	0,4008	0,775	231	0,3937	0,0071	0,337	0,335	30,74	0,121
3	0,4007	0,775	218	0,3940	0,0067	0,357	0,355	30,73	0,121
4	0,4119	1,550	235	0,4036	0,0083	0,664	0,660	35,32	0,139
6	0,4016	1,550	238	0,3932	0,0084	0,656	0,651	35,29	0,139
10	0,4288	3,100	243	0,4188	0,0100	1,292	1,276	41 15	0,162
12	0,4000	3,100	246	0,3899	0,0101	1,276	1,260	41,06	0,162
13	0,3982	4,650	249,5	0,3862	0,0120	1,896	1 864	48,10	0,190
14	0,4011	4,650	246	0,3894	0,0117	1,927	1,890	47,57	0,188
16	0,4010	6,200	252,5	0,3875	0,0135	2,517	2,455	53,47	0 211
17	0,3977	6,200	247	0,3844	0,0133	2,575	2 510	53,85	0,212
20	0,4127	7,750	263,5	0,3975	0,0152	3,03	2,941	57,69	0,228
22	0,4012	7,750	260,5	0,3860	0,0152	3,07	2,975	58,35	0,230
24	0,4004	10,230	251	0,3846	0,0158	4,25	4,076	26,95	0,248
25	0,3981	10,230	240	0,3828	0,0153	4,45	4,262	63,75	0,2515
27	0,3996	12,400	245	0,3832	0,0164	5,33	5,06	66,94	0 264
28	0,3998	12,400	254	0,3828	0,0170	5,13	4,88	66 93	0,264

Nota. — Toutes ces expériences ont été faites avec une solution de chlorure de calcium à 310 grammes par litre (5 cmc = 1,550 gr.).

CHAPITRE V

Solubilité du chromate de baryum dans les solutions de chlorure de strontium.

Je me suis toujours servi pour ces déterminations des mêmes appareils que précédemment. J'ai opéré de la même façon à tous les points de vue.

Résultats :

TABLEAU N° 3



NUMÉROS de l'expérience	MIS EN JEU		POIDS de solution filtrée en grammes	BaCrO ₄ en grammes		CONCENTRATION de la solution filtrée en grammes de SrCl ₂		BaCrO ₄ dissous dans 1.000 grammes de solution	
	Poids de BaCrO ₄ en grs.	Poids de SrCl ₂ en sol en grs.		non dissous	dissous	p. 100 grs. d'eau	p. 100 grs. de solut.	Total en m/m grs.	Total en m.
1	0,3996	1,465	238	0,3908	0,0088	0,620	0,616	36,97	0,146
2	0,4009	1,465	237	0,3922	0,0087	0,622	0,618	36,71	0,145
3	0,3998	2,930	235	0,3892	0,0106	1,262	1,247	45,11	0,178
4	0,4014	2,930	240	0,3907	0,0107	1,236	1,221	44,58	0,176
5	0,4009	4,395	250	0,3882	0,0127	1,790	1,758	50,80	0,200
6	0,2195	4,395	247	0,2070	0,0125	1,812	1,775	50,61	0,200
7	0,4006	5,860	249	0,3866	0,0140	2,411	2,353	56,22	0,222
8	0,3998	5,860	252,5	0,3856	0,0142	2,376	2,321	56,24	0,222
9	0,4008	7,325	221	0,3864	0,0144	3,428	3,314	65,16	0,257
10	0,3995	7,325	222	0,3852	0,0143	3,412	3,300	64,41	0,254
11	0,4008	8,790	224	0,3853	0,0155	4,085	3,924	69,20	0,273
12	0,4000	8,790	224	0,3844	0,0156	4,085	3,924	69,64	0,275
13	0,3990	10,255	221	0,3829	0,0161	4,867	4,640	72,85	0,287
14	0,3984	10,255	224	0,3820	0,0164	4,752	4,578	73,21	0,289
15	0,4002	11,720	220	0,3832	0,0170	5,627	5,327	77,27	0,305
16	0,3997	11,720	223	0,3824	0,0173	5,547	5,256	77,58	0,306

Nota. — Ces expériences ont été faites avec une solution de chlorure de strontium à 293 grammes par litre (10 cmc. = 2,930 grs.).

CALCUL DES CONSTANTES D'ÉQUILIBRE

CHAPITRE PREMIER

Calculs préliminaires des concentrations

Les résultats obtenus précédemment sur la solubilité du chromate de baryum dans l'eau distillée à 100° et dans les solutions étendues et bouillantes des chlorures de potassium, calcium et strontium me permettent de déterminer la concentration des corps lorsque l'équilibre est atteint.

Toutes ces concentrations sont exprimées par le nombre de millimolécules grammes dissoutes dans 1000 grammes d'eau ou 1000 grammes de solution. LEWIS, dans ses calculs d'activité, utilise cette notation : c'est la « millimolarité m ».

Les poids des différents corps mis en expérience, sont (sauf indication contraire) exprimés en milligrammes.

Enfin, dans toutes ces expériences, j'admets que, même en présence d'autres sels en solution, la solubilité du chromate de baryum est de 11,81 milligrammes dans 1000 grammes d'eau, soit 0,0465 millimolécule gramme.

Calcul général des concentrations à l'équilibre.

Je donne ci-dessous le calcul relatif à la première détermination de la constante d'équilibre de la réaction :



Je mets en jeu un poids de chromate de baryum égal à 0,4012 gr. et un poids de chlorure de potassium en solution égal à 5,883 grs. Les deux corps de ce système initial donnent en solution du chromate de potassium et du chlorure de baryum. Ces nouveaux corps se trouvent en équilibre, c'est-à-dire en solution et ne réagissant plus, avec une solution saturée de chromate de baryum et l'excès de chlorure de potassium restant.

Masse d'eau à l'équilibre.

Le poids de la solution filtrée est de 243 grs. Ceux-ci contiennent 5,883 grs de chlorure de potassium. Je peux négliger le poids des autres sels existant dans la solution, l'erreur ainsi commise étant bien inférieure à l'erreur même faite sur la pesée, de sorte que le poids d'eau à l'équilibre est :

$$243 - 5,9 = 237,1 \text{ grs}$$

Cette masse d'eau contient :

I. Une solution saturée à 100° de chromate de baryum de concentration, en millimolécules-grammes :

$$C_{\text{CrO}_4\text{Ba}} = \frac{11,8}{253,5} = 0,0465$$

2. Une masse de chromate de potassium provenant de la transformation de 0,0080 gr. de chromate de baryum, moins la quantité de ce corps restée en solution dans les 237 grammes d'eau, soit:

$$0,0080 \text{ gr.} - (0,01181 \times 0,2371) = 0,0052 \text{ gr.}$$

de chromate de baryum disparu. Il s'est donc formé:

$$\frac{0,0052 \times 1,000}{253,5} = 0,0205 \text{ millimolécule-gr. de } \text{CrO}^+\text{K}^2$$

D'après l'équation d'équilibre ci-dessus, une quantité de chlorure de baryum équivalente prend naissance. A l'équilibre la concentration de ces deux corps sera la même, c'est-à-dire pour 1000 grammes d'eau:

$$C_{\text{CrO}^+\text{K}^2} = C_{\text{BaCl}^2} = \frac{0,0205}{0,2371} = 0,0865$$

3. L'excès de chlorure de potassium. Dans les 237,1 grs d'eau, il en était dissous 5,883 grs, soit:

$$\frac{5,883 \times 1,000}{74,56} = 79 \text{ millimolécules-grammes}$$

D'après l'équation de réaction, il en est disparu ⁽¹⁾:

$$2 \times 0,0205 = 0,0410$$

(1) La quantité de chlorure de potassium disparu est négligeable. Il est presque inutile de faire ce calcul et on peut prendre comme concentration à l'équilibre pour KCl, la valeur

$\frac{79}{0,237}$. De même pour tous les autres calculs.

il en reste donc à l'équilibre:

$$79 - 0,04 = 78,96$$

et pour 1000 grammes d'eau:

$$C_{\text{KCl}} = \frac{78,96}{0,237} = 333$$

Calcul de la constante d'équilibre.

En appliquant la loi d'action de masse, sous la forme que GULDBERG et WAAGE lui ont donné, la constante d'équilibre est donnée par l'expression:

$$K_1 = \frac{C_{\text{CrO}^2\text{K}^2} \cdot C_{\text{BaCl}^2}}{C_{\text{CrO}^2\text{Ba}} \cdot C_{\text{KCl}}^2}$$

Pour cette première détermination, on a donc:

$$K_1 = \frac{(0,0865^2)}{0,0465 \times (333^2)} = 1,45 \cdot 10^{-6}$$

Je donne dans les tableaux suivants (nos 4, 5 et 6), les concentrations, à l'équilibre, des corps en présence et la valeur de la constante d'équilibre pour les expériences effectuées.

TABLEAU N° 4

Calcul des concentrations et de la constante
d'équilibre K_1 de la réaction:



NUMÉRO de l'expérience	C_{BaCrO_4}	$C_{\text{CrO}_4\text{K}_2}$	C_{BaCl_2}	C_{KCl}	$K_1 \cdot 10^8$
2	0,0465	0,0865	0 0865	333	1,45
4	0,0465	0,0841	0,0841	331	1,39
5	0,0465	0,1200	0,1290	478,5	1,56
9	0,0465	0,1282	0,1282	476	1,56
11	0,0465	0,1531	0,1531	573	1,53
12	0,0465	0,1471	0,1471	572	1,42
14	0,0465	0 1836	0 1836	731	1,36
17	0,0465	0,1952	0,1952	733	1,53
19	0,0465	0,2101	0,2101	870	1,25
20	0,0465	0,2086	0,2086	870	1,24
23	0,0465	0,2299	0,2299	995	1,15
26	0,0465	0,2281	0,2281	998	1,12
28	0,0465	0,2705	0 2705	1272	0,973
29	0,0465	0,2697	0,2697	1280	0,955
31	0,0465	0,0427	0 0427	95,75	4,25
32	0,0465	0,0429	0,0429	96,1	4,28
35	0,0465	0,0651	0,0651	192	2,47
37	0,0465	0,0662	0,0662	195	2,47

TABLEAU N° 5

Calcul des concentrations et de la constante
d'équilibre K_2 de la réaction:



NUMÉRO de l'expérience	C_{BaCrO_4}	C_{CaCrO_4}	C_{BaCl_2}	C_{CaCl_2}	$K_2 \cdot 10^3$
2	0,0465	0,0754	0,0754	30,35	4,03
3	0,0465	0,0744	0,0744	32,17	3,70
4	0,0465	0,0929	0,0929	59,88	3,10
6	0,0465	0,0935	0,0935	59,12	3,18
10	0,0465	0,1184	0,1184	116,52	2,59
12	0,0465	0,1169	0,1169	115,07	2,55
13	0,0465	0,1465	0,1465	171,27	2,69
14	0,0465	0,1455	0,1455	173,77	2,62
16	0,0465	0,1698	0,1698	227,00	2,73
17	0,0465	0,1719	0,1719	232,17	2,73
20	0,0465	0,1882	0,1882	273,29	2,79
22	0,0465	0,1904	0,1904	276,79	2,81
24	0,0465	0,2131	0,2131	383,10	2,55
25	0,0465	0,2163	0,2163	401,41	2,51
27	0,0465	0,2322	0,2322	480,62	2,41
28	0,0465	0,2302	0,2302	462,68	2,46

TABLEAU N° 6

Calcul des concentrations et de la constante
d'équilibre K_3 de la réaction:



NUMÉRO de l'expérience	C_{BaCrO_4}	C_{SrCrO_4}	C_{BaCl_2}	C_{SrCrO_4}	$K_3 \cdot 10^3$
1	0,0465	0,1001	0,1001	39,07	5,51
2	0,0465	0,0988	0,0988	39,24	5,35
3	0,0465	0,1343	0,1343	79,64	4,87
4	0,0465	0,1314	0,1314	77,96	4,76
5	0,0465	0,1574	0,1574	112,87	4,72
6	0,0465	0,1561	0,1561	114,26	4,59
7	0,0465	0,1801	0,1801	152,09	4,59
8	0,0465	0,1808	0,1808	149,93	4,69
9	0,0465	0,2197	0,2197	216,26	4,80
10	0,0465	0,2168	0,2168	215,25	4,70
11	0,0465	0,2383	0,2383	257,70	4,74
12	0,0465	0,2401	0,2401	257,70	4,81
13	0,0465	0,2546	0,2546	307,07	4,54
14	0,0465	0,2566	0,2566	302,76	4,68
15	0,0465	0,2765	0,2765	354,97	4,56
16	0,0465	0,2782	0,2782	349,93	4,76

CHAPITRE II

Calcul des coefficients d'activité.

Les tableaux précédents donnent les valeurs de la constante d'équilibre pour les différents cas étudiés. Ces valeurs ne sont pas rigoureusement constantes. Dans la théorie de l'activité, cette grandeur est définie comme étant une concentration telle, qu'introduite dans la loi d'action de masse, elle donne à K une valeur constante. Il s'agit donc de calculer les coefficients par lesquels on multipliera les concentrations pour obtenir cette constance.

Je désigne ces coefficients par x_1 , x_2 , etc., et j'égaliserai tous les rapports me donnant les valeurs de la constante d'équilibre K.

I. — Calcul des coefficients d'activité des solutions de chlorure de potassium.

J'obtiens les égalités suivantes:

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{(0,0427)^2}{0,0465 \times (95,9 x_1)^2} = \frac{(0,0651)^2}{0,0465 \times (192 x_2)^2} = \frac{(0,0662)^2}{0,0465 \times (195 x_3)^2} \\ &= \frac{(0,0865)^2}{0,0465 \times (333 x_4)^2} = \frac{(0,0841)^2}{0,0465 \times (331 x_5)^2} = \frac{(0,1290)^2}{0,0465 \times (478,5 x_6)^2} \\ &= \frac{(0,1282)^2}{0,0465 \times (476 x_7)^2} = \frac{(0,1531)^2}{0,0465 \times (573 x_8)^2} = \frac{(0,1471)^2}{0,0465 \times (572 x_9)^2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{(0,1836)^2}{0,0465 \times (731 \text{ x}_{10})^2} = \frac{(0,1952)^2}{0,0465 \times (733 \text{ x}_{11})^2} = \frac{(0,2101)^2}{0,0465 \times (870 \text{ x}_{12})^2} \\
 &= \frac{(0,2086)^2}{0,0465 \times (870 \text{ x}_{13})^2} = \frac{(0,2299)^2}{0,0465 \times (993 \text{ x}_{14})^2} = \frac{(0,2281)^2}{0,0465 \times (998 \text{ x}_{15})^2} \\
 &= \frac{(0,2705)^2}{0,0465 \times (1272 \text{ x}_{16})^2} = \frac{(0,2697)^2}{0,0465 \times (1280 \text{ x}_{17})^2}
 \end{aligned}$$

d'où je tire :

$\frac{x_2}{x_1} = 0,76$	$\frac{x_3}{x_1} = 0,76$	$\frac{x_4}{x_1} = 0,58$
$\frac{x_5}{x_1} = 0,56$	$\frac{x_6}{x_1} = 0,61$	$\frac{x_7}{x_1} = 0,61$
$\frac{x_8}{x_1} = 0,60$	$\frac{x_9}{x_1} = 0,58$	$\frac{x_{10}}{x_1} = 0,56$
$\frac{x_{11}}{x_1} = 0,54$	$\frac{x_{12}}{x_1} = 0,54$	$\frac{x_{13}}{x_1} = 0,54$
$\frac{x_{14}}{x_1} = 0,52$	$\frac{x_{15}}{x_1} = 0,51$	$\frac{x_{16}}{x_1} = 0,48$
	$\frac{x_{17}}{x_1} = 0,47$	

Si je prends x_1 pour unité, j'obtiens les valeurs correspondantes de $x_2, x_3, \dots$ que je dispose dans l'ordre des concentrations croissantes :

C	95,9	192	195	331	333
x	1	0,76	0,76	0,56	0,58

C	476	478,5	572	573	731
x	0,61	0,61	0,58	0,60	0,56

C	733	870	870	995	998
x	0,54	0,54	0,54	0,52	0,51

C	1272	1280
x	0,48	0,47

Je peux alors tracer la courbe $x = f(c)$ en portant en abscisses les concentrations en chlorure de potassium exprimées en milli-molécules-grammes et en ordonnées les coefficients d'activité inscrits ci-dessus. Je prolonge la courbe jusqu'à sa rencontre avec l'axe des ordonnées qu'elle atteint au point 1,24. Cette valeur doit être prise pour unité, puisque l'activité est alors, par définition, égale à la concentration.

Les valeurs de x , correspondant aux différentes concentrations, se déduisent des nombres ci-dessus, en les divisant par 1,24. Les valeurs de A , sont immédiatement données par l'équation même de définition du coefficient d'activité $A = x \times C$.

Voici les nombres obtenus :

C	0	95,9	192	195	331	333
x	1	0,81	0,61		0,46	
A		78	118		153	

C	476	478,5	572	573	731	733
x	0,49		0,48		0,44	
A	234		275		322	

C	870	870	995	998	1272	1280
x	0,435		0,415		0,38	
A	378		414		485	

La valeur de K_1 est alors égale à $6,532 \cdot 10^{-6}$.

II. — Calcul des coefficients d'activité des solutions de chlorure de calcium.

J'ai repris les mêmes calculs lorsque, dans l'équilibre précédent, on remplace le chlorure de potassium par le chlorure de calcium. Voici les résultats obtenus, donnant les coefficients d'activité et les activités du chlorure de calcium en fonction des concentrations de ce corps :

C	0	31,26	59,12	59,88	115,07	116,52
x	1	0,77	0,615		0,505	
A		24,1	36,6		58,5	

C	171,27	173,77	227,0	232,17	273,29	276,79
x	0,525		0,54		0,55	
A	90,6		124		151	

C	383,10	401,4	462,68	480,62
x	0,51		0,48	
A	200		226	

Ces nombres permettent de calculer pour K_2 une valeur constante égale à $5,23 \cdot 10^{-3}$.

III. — Calcul des coefficients d'activité des solutions de chlorure de strontium.

J'ai encore procédé de la même façon que précédemment. Voici les résultats obtenus :

C	0	39,15	77,96	79,64	112,87	114,26
x	1	0,83	0,74		0,71	
A		32,5	58,3		80,6	

C	149,93	152,09	215,25	216,26	257,70	257,70
x	0,715		0,725		0,73	
A	95,5		156		188	

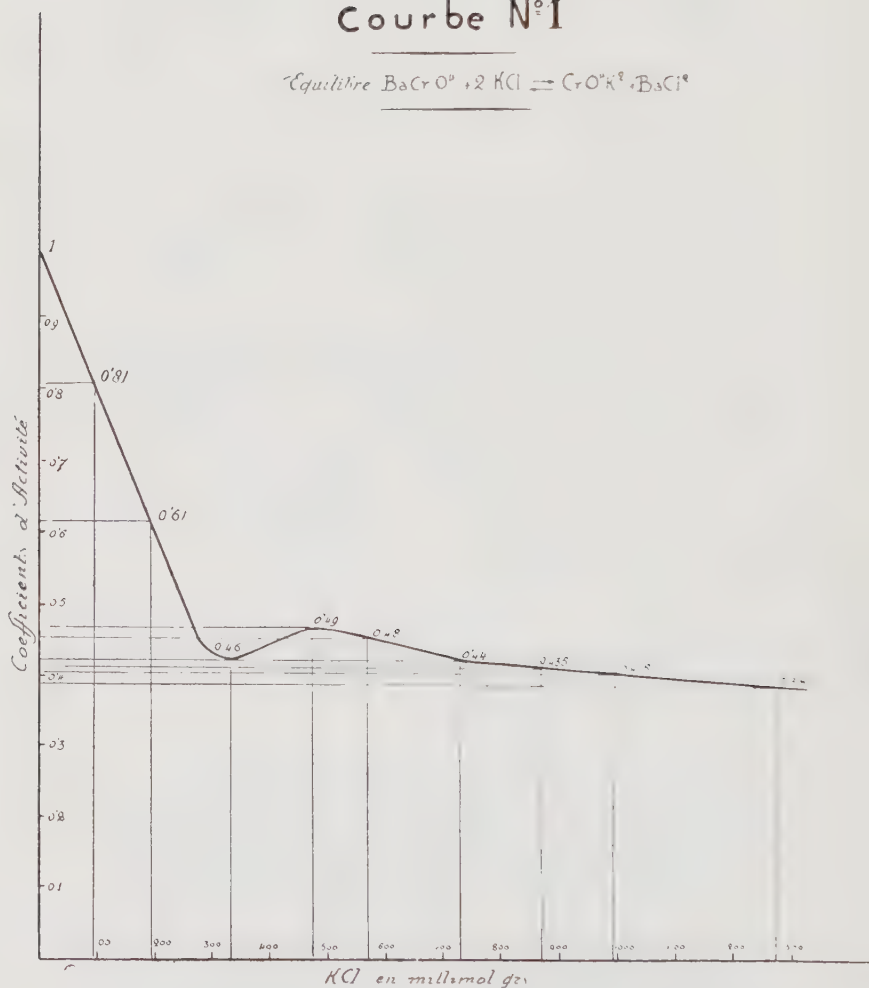
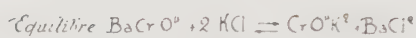
C	302,76	307,07	349,93	354,97
x	0,71		0,715	
A	216,5		252	

nombres qui permettent de calculer une valeur constante de $K_s = 6,64 \cdot 10^{-3}$.

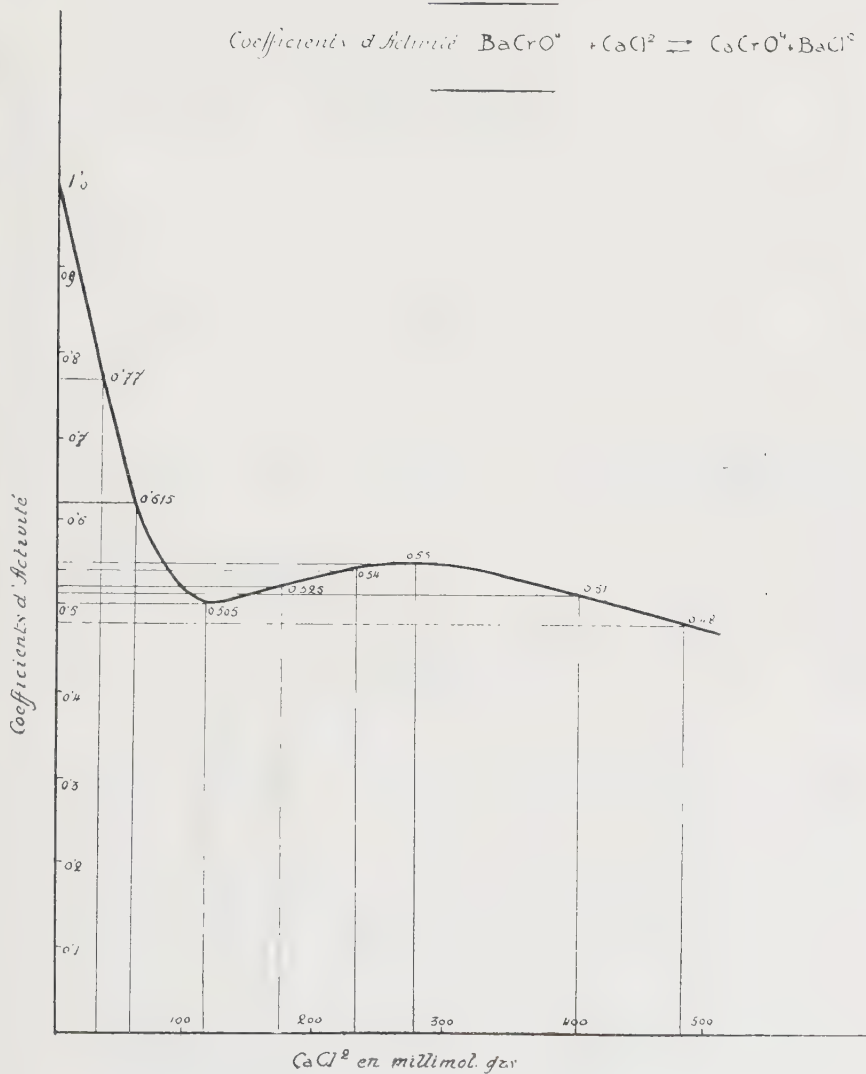
Courbes des coefficients d'activité du chlorure de potassium, du chlorure de calcium et du chlorure de strontium.

Ces courbes sont figurées ci-après; je porte en abscisses les concentrations en millimolécules-grammes de KCl, CaCl² et SrCl² et en ordonnées les valeurs de x (ou γ) du coefficient d'activité des trois chlorures en solution.

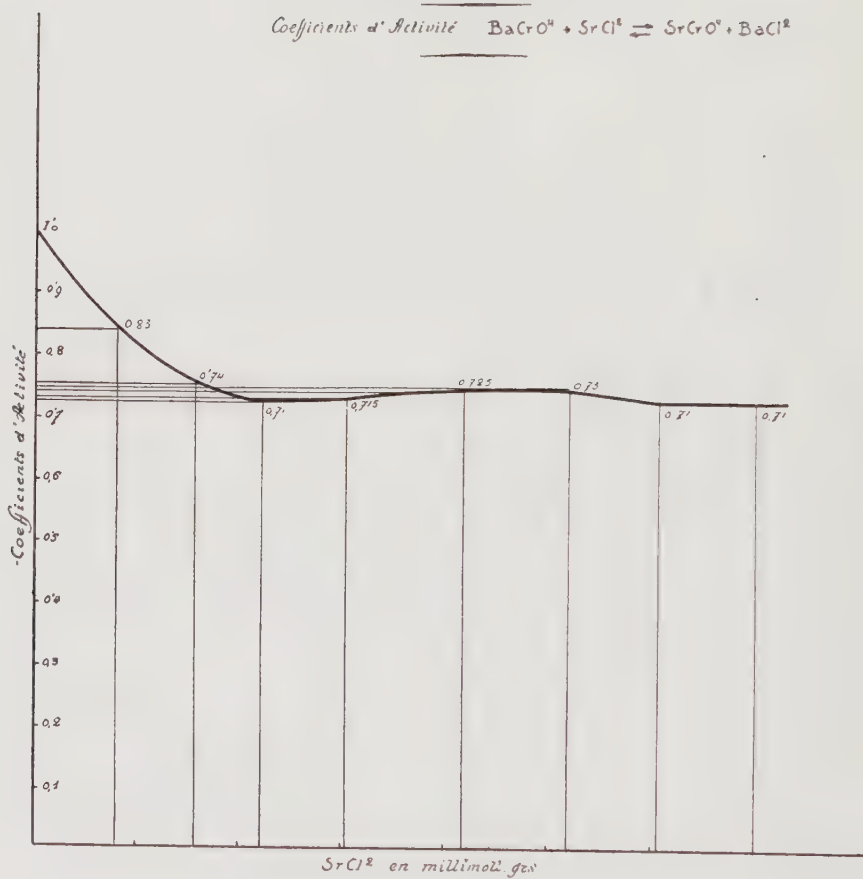
Courbe N°I



Courbe N°2



Courbe N° 3



CHAPITRE III

Examen et discussion des résultats obtenus.

Les courbes des coefficients d'activité des trois corps, chlorure de potassium, chlorure de calcium et chlorure de strontium présentent la même allure générale. Après avoir passé par un minimum, ces courbes se relèvent pour passer par un maximum et s'abaissent de nouveau.

Est-il possible de prévoir ce maximum dans la courbe théorique $\gamma = f(c)$ dans chacun des cas étudiés précédemment?

Discussion des équations donnant $\gamma = f(c)$.

I. — Le dissolvant est le chlorure de potassium KCl.

A l'équilibre l'équation de dissolution de BaCrO_4 dans KCl donne:



En exprimant toujours les concentrations par le nombre de millimolécules grammes dissoutes dans 1000 grammes de solution, et si, à l'équilibre:

s est la concentration de BaCrO_4 ,

x la concentration de KCl ,

$\frac{A-x}{2}$ la concentration de CrO_4K^2 ,

et $\frac{A-x}{2}$ la concentration de BaCl^2 ,

(A étant la concentration initiale en KCl)
en appliquant la loi d'action de masse, on obtient :

$$K = \frac{(A-x)^2}{4 s x^2}$$

Si, comme je l'ai mentionné plus haut, je fais intervenir dans cette expression, non plus la concentration, mais l'activité telle qu'elle a été définie, j'obtiens :

$$K = \frac{(A-x)^2}{4 s \gamma^2 x^2}$$

d'où je tire :

$$\gamma^2 = \frac{1}{4 K s} \left(\frac{A-x}{x} \right)^2$$

et

$$\gamma = \pm \frac{1}{2 \sqrt{K s}} \cdot \frac{A-x}{x}$$

La dérivée de cette fonction étant

$$\gamma' = - \frac{C.A}{x^2}$$

la courbe $\gamma = f(x)$ ne présentera ni maximum, ni minimum.

Par conséquent dans le cas de la dissolution de BaCrO_4 dans le chlorure de potassium, il ne peut y avoir explication de la forme de la courbe obtenue par la simple application de la loi d'action de masse à l'équilibre réalisé.

II. — Le dissolvant est le chlorure de calcium
ou le chlorure de strontium.

L'équation de dissolution de BaCrO_4 est alors :



Soient, toujours exprimés de la même façon :

s la concentration de BaCrO_4 à l'équilibre,

x la concentration de CaCl^2 à l'équilibre,

A — x la concentration de CaCrO_4 à l'équilibre,

et A — x la concentration de BaCl^2 à l'équilibre

et enfin γ le coefficient d'activité du chlorure de calcium. Nous aurons ici :

$$\gamma = \frac{(A-x)}{K.s.x.}$$

Si nous prenons la dérivée de cette fonction, nous obtenons :

$$\gamma' = - \frac{(A-x)(A+x)}{K.s.x}$$

Les valeurs de x qui nous intéressent sont celles positives et comprises entre 0 et A. Or pour ces valeurs, la dérivée γ' est toujours négative et par suite la fonction γ est toujours décroissante. Pour ces valeurs de x, la forme théorique de la courbe donnée par l'équation est la même que celle qui correspond à la courbe des variations du coefficient d'activité du chlorure de potassium, et par suite la variation de faible amplitude observée dans la courbe expérimentale ne s'explique pas non plus par la loi d'action de masse seule.

Il faut donc chercher la cause de la déformation de la courbe expérimentale en dehors de la loi d'action

de masse telle que nous l'avons admise, en particulier en admettant que les sels qui prennent naissance sont en quantité si faible que leur coefficient d'activité est égal à l'unité.

Alors on pourrait incriminer le fait que la courbe expérimentale représentative de γ n'aura pas la forme théorique puisqu'en réalité le chlorure de baryum et le chromate qui prennent naissance possèdent une certaine concentration, et par suite leur coefficient d'activité s'abaisse. Il est alors facile de voir que, dans ces conditions, la valeur de γ diminuerait au lieu d'augmenter, ce que montre l'équation :

$$\gamma = \frac{\alpha (A-x) \beta (A-x)}{K s x}$$

α et β étant les coefficients d'activité des deux sels précipités qui prennent naissance.

Il est donc nécessaire de chercher ailleurs la cause de la déformation de la courbe. Des phénomènes spéciaux peuvent intervenir dans la dissolution du chromate de baryum pour expliquer une variation de solubilité entraînant une modification de la courbe conforme à celle obtenue. D'après HULETT (14) la solubilité du sulfate de baryum est variable au-dessous d'une certaine dimension des grains du sel ($< 1 \mu, 8$). Les grains de dimension inférieure à $1 \mu, 8$ ont une solubilité plus grande que ceux de dimension supérieure et la solubilité est d'autant plus grande que les grains sont plus petits. Je me suis demandé si ce même effet, qui a d'ailleurs été observé pour d'autres sels, se produit avec le chromate de baryum. — le fait semble assez plausible étant donnés les rapports très étroits du sulfate et du chromate de baryum — et, dans ce cas, quelle est la répercussion produite sur les valeurs de γ .

L'action dissolvante des chlorures de potassium, de calcium ou de strontium sur le chromate de baryum fait, bien entendu, décroître la dimension des particules de ce corps. Il pourra donc arriver un moment où celles-ci seront assez petites pour que le phénomène de « *sursolubilité* » du chromate de baryum joue. Il se dissoudrait donc, à l'ébullition, plus de chromate de baryum qu'avec des grains plus gros, et l'entrée en solution d'une quantité plus considérable de BaCrO_4 provoquera une augmentation du chlorure de baryum et du chromate du sel en expérience (K, Ca ou Sr), sels qui prennent naissance. La concentration de ces deux sels augmentant, $A - x$ prendra une valeur plus forte et par conséquent :

$$\gamma = \frac{1}{K s} \frac{(A-x)^2}{x}$$

augmentera, ce qui correspond au fait observé.

Un fait remarquable à signaler, c'est que le même phénomène se produit pour les trois sels, *pour les mêmes intervalles de concentration*. Le maximum du phénomène, en particulier, a lieu pour des concentrations de

1/4 de molécule de CaCl_2
 1/4 de molécule de SrCl_2
 1/2 molécule de KCl

c'est-à-dire pour des concentrations correspondantes de l'ion Cl.

Ce fait tendrait à prouver que toutes les expériences ont été faites avec du chromate de baryum ayant la même proportion de grains de chaque dimension. C'est en effet le cas, le chromate de baryum ayant été préparé au début de mon travail et les quantités mises chaque fois en expérience étant minimales (de 2

à 4 décigrammes), le même produit m'a servi pour toutes mes expériences.

On peut donc imaginer que du chromate de baryum dont les grains auraient des dimensions plus faibles donnerait lieu au même phénomène pour une concentration différente de la solution en chlorures.

J'ai mis en expérience, pour deux concentrations en chlorure de potassium, voisines de celle donnant le minimum du phénomène, du chromate de baryum préalablement porphyrisé au mortier d'agate.

Les résultats ont été les suivants:

NUMÉRO de l'expérience	Mis en jeu		Poids de sol filtrée en grammes	BaCrO ₄ dissous en grammes	C _{BaCrO₄}	C _{CrO₄ K⁺ et C_{BaCl₂}}	C _{KCl}
	Poids de BaCrO ₄ en grammes	Poids de KCl en solution en grammes					
1	0,2664	3,56	245	0,0073	0,0465	0,0727	198
2	0,3994	7,12	266	0,0105	0,0465	0,1143	368

Si je calcule alors les coefficients d'activité γ pour ces deux concentrations en chlorure de potassium, j'obtiens:

$$\text{Expérience n° 1} \quad \frac{(0,0427)^2}{0,0465 \times (95,9 X_1)^2} = \frac{(0,0727)^2}{0,0465 \times (198 X_1)^2}$$

X_1

d'où — = 0,82.

X_1

En divisant par 1,24, on obtient pour γ la valeur 0,66.

$$\text{Expérience n° 2} \quad \frac{(0,0427)^2}{0,0465 \times (95,9 X_1)^2} = \frac{(0,1143)^2}{0,0465 \times (368 X_2)^2}$$

X_2

d'où — = 0,697

f X_1

qui divisé par 1,24 donne pour γ la valeur 0,565, au lieu de 0,61 et 0,46, valeurs données par la courbe précédente.

Les résultats de l'expérience sont tout à fait démonstratifs et j'observe bien une valeur plus élevée des coefficients d'activité pour KCl comme permettait de le prévoir l'explication donnée. La dimension plus faible des grains donne pour une solution plus faiblement concentrée en KCl une élévation de γ : c'était le phénomène attendu. J'en conclus donc à la validité de l'explication fournie.

J'ai voulu me rendre compte des dimensions des grains utilisés dans toutes les expériences précédentes. J'ai donc examiné au microscope les grains de chromate de baryum mis en expérience. Pour les premiers, simplement pulvérisés légèrement au mortier de verre, je n'ai trouvé aucun grain de diamètre inférieur à 5 μ . Le diamètre moyen pour un nombre de grains égal à 50, était de 8 μ environ.

Pour les deux expériences ci-dessus, c'est-à-dire faites avec des grains préalablement porphyrisés au mortier d'agate, j'ai noté, à côté d'amas de cristaux, un nombre important de grains dont le diamètre variait de 1 μ à 2 μ . L'ébullition et l'agitation qui en résulte, favorisant la dispersion des grains de chromate de baryum, ce sont surtout les grains les plus petits qui sont le plus vivement secoués au sein de la solution bouillante, et qui, par conséquent, sont dissous les premiers.

Explication de la courbe $\gamma = f(c)$.

Dans le chromate de baryum employé pour toutes les expériences de solubilité, soit dans l'eau pure, soit dans les différents chlorures mis en expérience, la

dimension des grains n'est pas uniforme, mais aucun de ceux-ci ne présente un diamètre inférieur à 5 μ .

Pour les solutions de faibles concentrations en chlorures (KCl, CaCl^2 ou SrCl^2), la dimension des grains les plus petits étant supérieure à celle provoquant la « *sursolubilité* », tous les grains se dissolvent uniformément et lorsque l'équilibre:



est réalisé, la dimension des grains n'a toujours pas atteint celle de la solubilité variable. On observe donc la forme descendante des courbes. L'action des solutions à 100 millimolécules grammes de CaCl^2 et de SrCl^2 , à 300 millimolécules grammes de KCl, permet d'atteindre cette dimension au dessous de laquelle la solubilité augmente.

A partir de ce moment, les grains de dimension supérieure interviennent de moins en moins et ceux de dimension inférieure, c'est-à-dire de plus forte solubilité, interviennent de plus en plus. Le maximum de leur action correspond au moment de leur disparition qui correspond lui-même aux concentrations en chlorures données plus haut, car plus la dimension des grains est faible, plus la solubilisation est rapide et la solubilité grande.

Mais alors, à partir de cet instant, ce phénomène ne joue plus et la courbe reprend son allure du début de la réaction; l'action des chlorures s'exerce à nouveau sur les grains de chromate de baryum de dimension supérieure à la dimension limite.

QUATRIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

Abaques de solubilité.

La connaissance des constantes d'équilibre des trois réactions étudiées:



ainsi que les courbes représentant les coefficients d'activité des chlorures de potassium, de calcium et de strontium, me permet de calculer la quantité de baryum restée en solution, lors du dosage effectué ou non en présence de chlorure de calcium ou de chlorure de strontium.

Abaque relatif à la solubilité du chromate de baryum dans les solutions de chlorure de potassium.

Si j'applique la loi d'action de masse à la réaction (1), j'obtiens:

$$K_1 = \frac{C_{\text{CrO}^4\text{K}^2} \cdot C_{\text{BaCl}^2}}{C_{\text{CrO}^4\text{Ba}} \cdot A_{\text{KCl}}^2} = 6,532 \cdot 10^{-6} \quad (4)$$

d'où je tire:

$$C_{\text{BaCl}_2} = 6,532 \cdot 10^{-6} \frac{C_{\text{CrO}_4\text{Ba}} \cdot A^2_{\text{KCl}}}{C_{\text{CrO}_4\text{K}^2}} \quad (5)$$

Dans l'égalité (5) je connais toutes les valeurs me permettant de calculer $C_{\text{BaCl}_2} \cdot C_{\text{CrO}_4\text{Ba}}$ est la concentration du chromate de baryum qui a été prise comme base de tous les calculs précédents: elle est égale à 0.0465 millimolécule-gramme de BaCrO_4 dissous dans 1000 grammes de solution. Si je me donne la concentration en chromate de potassium, et celle en chlorure de potassium, et si je connais, d'autre part, le coefficient d'activité de ce dernier corps, il me sera facile alors de calculer C_{BaCl_2} resté en solution et par suite de connaître la quantité de baryum qui n'a pas été précipité à l'état de chromate.

Il m'est alors possible de tracer un abaque donnant les poids de chlorure de baryum resté en solution, lorsque je connais les conditions de précipitation, c'est-à-dire les concentrations du chromate et du chlorure de potassium.

Je supposerai donc, et, en cela, je ne m'éloigne pas beaucoup de la vérité, que tout le baryum est précipité à l'état de chromate; une quantité correspondante de chromate de potassium disparaît et une quantité correspondante de chlorure de potassium apparaît. Ces quantités étant connues, je calcule facilement leurs concentrations après la précipitation. Les courbes tracées représentent la quantité de chlorure de baryum maintenu en solution, exprimée en millimolécules-grammes par litre. Si on ajoute à cette quantité le poids de chromate de baryum saturant 1000 grammes de solution, on aura la quantité totale de baryum non précipité, soit à cause de l'équilibre qui maintient une certaine quantité de BaCl_2 en solution à côté des

autres corps, soit par saturation de l'eau par le chromate de baryum. Il sera facile de rapporter cette quantité de chromate de baryum restant en solution dans 1000 grammes d'eau à la quantité d'eau utilisée.

Abaque relatif à la solubilité du chromate de baryum dans les solutions de chlorure de calcium.

La loi d'action de masse appliquée à la réaction (2) donne :

$$K_1 = \frac{C_{\text{CrO}^4\text{Ca}} \cdot C_{\text{BaCl}^2}}{C_{\text{CrO}^4\text{Ba}} \cdot A_{\text{CaCl}^2}} = 5,23 \cdot 10^{-3} \quad (6)$$

Cette équation me permet de calculer toutes les concentrations nécessaires au tracé des abaques. Je tire de (6) :

$$C_{\text{BaCl}^2} = 5,23 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{C_{\text{CrO}^4\text{Ba}} \cdot A_{\text{CaCl}^2}}{C_{\text{CrO}^4\text{Ca}}} \quad (7)$$

Les concentrations du chromate et du chlorure de calcium étant connues, je calculerai l'activité du chlorure de calcium en me servant des coefficients d'activité de ce sel, dont j'ai tracé la courbe. La concentration du chromate de baryum est toujours égale à 0,0465.

C_{BaCl^2} est encore exprimé en millimolécules-grammes par litre de solution. Si on y ajoute la quantité de CrO^4Ba dissous à 100° dans 1000 grammes d'eau, on obtient, en fonction des concentrations en chromate et chlorure de calcium, le poids de chromate de baryum resté en solution et qui n'a pas précipité.

Abaque relatif à la solubilité du chromate de baryum dans les solutions de chlorure de strontium.

J'applique la loi d'action de masse à la réaction (3).
J'obtiens :

$$K_s = \frac{C_{CrO_4Sr} \cdot C_{BaCl_2}}{C_{CrO_4Ba} \cdot A_{SrCl_2}} = 6,64 \cdot 10^{-3} \quad (8)$$

d'où je tire :

$$C_{BaCl_2} = 6,64 \cdot 10^3 \cdot \frac{C_{CrO_4Ba} \cdot A_{SrCl_2}}{C_{CrO_4Sr}} \quad (9)$$

et, comme précédemment, je peux déterminer les quantités de baryum resté en solution à l'état de chlorure.

Indications fournies par les abaques.

Les abaques indiquent le pouvoir dissolvant des trois chlorures de potassium, calcium et strontium sur le chromate de baryum.

Ces pouvoirs dissolvants sont à peu près du même ordre de grandeur et en réalité peu importants.

Dans une solution renfermant 0.5 gramme de chromate de potassium par litre et 20 grammes de chlorure de potassium, il n'y a que 12,3 milligrammes de chromate de baryum non précipité.

Dans une solution renfermant 0.6 gramme de chromate de calcium par litre et 10 grammes de chlorure de calcium, il n'y a que 12,53 milligrammes de chromate de baryum non précipité.

Enfin dans une solution renfermant 0.4 gramme de chromate de strontium par litre et 10 grammes de chlorure de strontium, il n'y en a que 14.03 milligrammes.

Si on tient compte qu'il faut retrancher de ces nombres 11,81 milligrammes représentant la solubilité du chromate de baryum dans 1000 grammes d'eau bouillante, nous voyons que ce pouvoir dissolvant est très faible.

Conséquences des résultats précédemment acquis.

Je peux déterminer maintenant par simple calcul les constantes d'équilibre des réactions qui sont des conséquences des réactions étudiées.

Ainsi, par soustraction des réactions (1) et (2):



on obtient:



La constante de la réaction (3) est donc simplement le quotient de celles des réactions (1) et (2).

En effet, on a:

$$K_1 = \frac{C_{\text{CrO}_4\text{Sr}} \cdot C_{\text{BaCl}_2}}{C_{\text{CrO}_4\text{Ba}} \cdot C_{\text{SrCl}_2}}$$

$$K_2 = \frac{C_{\text{CrO}_4\text{Ca}} \cdot C_{\text{BaCl}_2}}{C_{\text{CrO}_4\text{Ba}} \cdot C_{\text{CaCl}_2}}$$

et:

$$K_3 = \frac{K_1}{K_2} = \frac{C_{\text{CrO}_4\text{Sr}} \cdot C_{\text{BaCl}_2}}{C_{\text{CrO}_4\text{Ba}} \cdot C_{\text{SrCl}_2}} \times \frac{C_{\text{CrO}_4\text{Ba}} \cdot C_{\text{CaCl}_2}}{C_{\text{CrO}_4\text{Ca}} \cdot C_{\text{BaCl}_2}} = \frac{C_{\text{CrO}_4\text{Sr}} \cdot C_{\text{CaCl}_2}}{C_{\text{CrO}_4\text{Ca}} \cdot C_{\text{SrCl}_2}}$$

De même par soustraction des relations 4 et 5 :



on aura :



et par suite :

$$K_6 = \frac{K_4}{K_5}$$

On aura aussi par simple soustraction des réactions (4) et (1), la constante d'équilibre: $K_7 = \frac{K_4}{K_1}$ de la réaction (7).



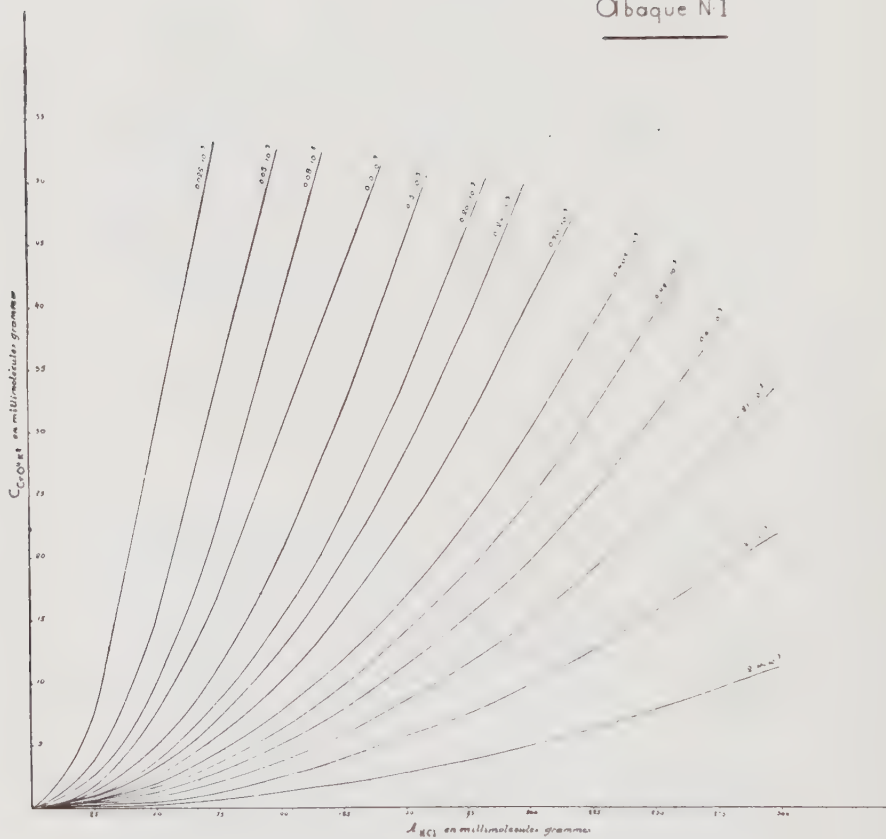
On peut ainsi, à partir des seules déterminations effectuées précédemment, calculer toutes les constantes d'équilibre des réactions ci-dessus, c'est-à-dire de réactions non étudiées, mais intéressantes à connaître.

On pourrait donc également déterminer les abaques donnant la quantité de strontium restée en solution sous l'influence de l'action des chlorures de calcium ou de potassium sur le chromate de strontium. Les valeurs des coefficients d'activité des solutions de chlorure de potassium et de chlorure de calcium sont en effet connues. Le problème de l'équilibre d'une solution renfermant à la fois les chlorures de potassium, calcium et strontium est donc *entièrement déterminé* par les résultats expérimentaux précédents. En particulier la précipitation d'une solution des trois chlorures de baryum, strontium et calcium par le chromate de

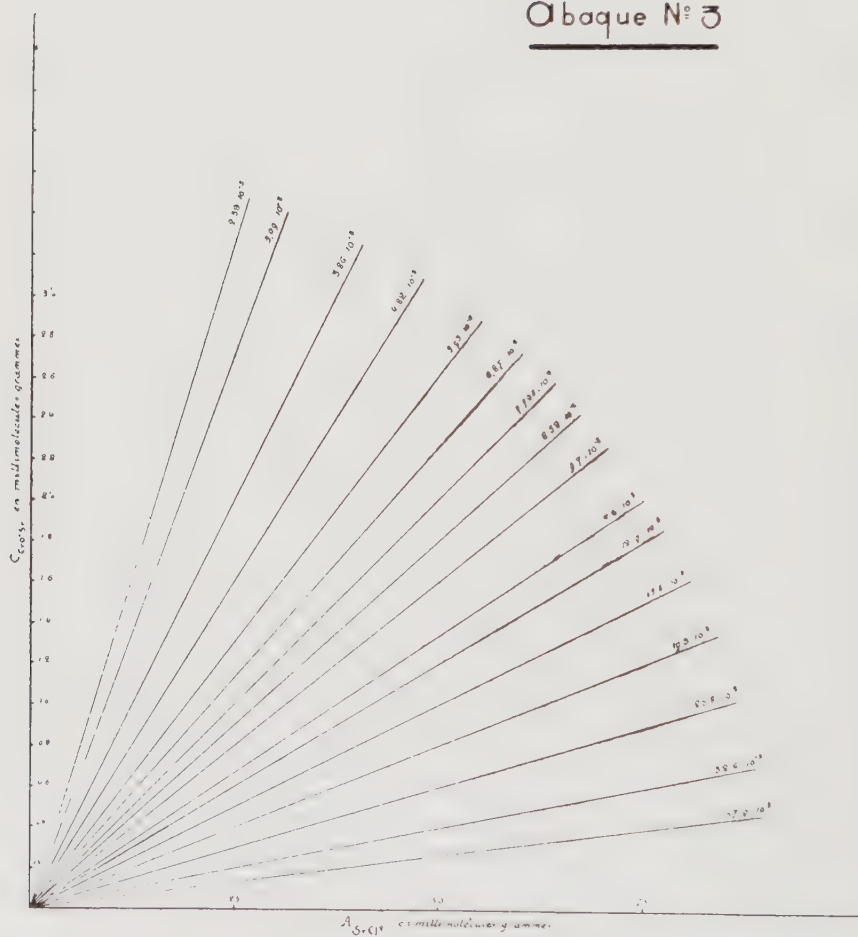
potassium est une question qui peut être maintenant complètement résolue. Il est possible, en effet, de connaître dans la solution précipitée la quantité de Ba, Sr et Ca restée en solution.

Aux abaques de solubilité que j'ai tracés, il serait donc facile d'ajouter les abaques complémentaires correspondant aux équilibres représentés par les équations (3), (6) et (7). Ces abaques ne présentent pas un intérêt suffisant, la séparation par le chromate de potassium ne se faisant que sur le baryum et le strontium et le premier de ces métaux étant seul précipité sous forme de chromate. Je ne les trace donc pas. Il sera facile, au moyen des nombres donnés, de le faire si on le désire.

Abaque N°1



Obaque N° 3



CINQUIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

Précipitation simultanée des métaux alcalino-terreux.

L'entraînement des chromates de calcium et de strontium par le chromate de baryum existe-t-il ?

Lorsque, dans une solution de plusieurs sels, on provoque, par l'addition d'un réactif, la formation d'un précipité, les sels qui ne doivent pas précipiter, peuvent être entraînés en quantité plus ou moins grande.

Les traites d'analyse chimique indiquent différentes manières d'y remédier, mais sans les appuyer sur des données scientifiques. TOPORESCU a pu montrer, au contraire, dans sa thèse (15), que l'hydroxyde de chrome, précipité en présence de chaux, de magnésie, d'oxyde de nickel ou de cobalt, par l'ammoniaque, entraînait ces éléments sous forme de chromites. LEMARCHANDS (16) a montré que l'entraînement du magnésium par le calcium lors de la précipitation de ce dernier à l'état d'oxalate était très probablement dû à la formation d'oxalates triples de calcium, magnésium, ammonium. Il pourrait n'être pas impossible que l'adsorption joue ainsi un rôle dans les phénomènes d'entraînement.

Si, dans une solution renfermant en même temps que du baryum, du calcium ou du strontium, je veux précipiter le baryum au moyen d'une solution de chromate de potassium, est-il possible de calculer la quantité exacte de réactif précipitant à employer pour que tout le baryum soit précipité? Si j'ajoute exactement la quantité de chromate de potassium indiquée par la réaction :



le baryum ne sera pas intégralement précipité. La loi d'action de masse nous indique la cause de cette précipitation incomplète, et les abaques précédemment tracés nous font connaître la quantité de baryum resté en solution.

Si, au contraire, j'ajoute une quantité de chromate de potassium plus grande que celle théoriquement nécessaire à la précipitation du baryum, du calcium ou du strontium peuvent être entraînés dans le solide précipité, et alors l'étude des équilibres précédents ne nous apprend absolument rien sur le phénomène d'entraînement que nous constatons expérimentalement.

L'étude de ces phénomènes d'entraînement est complexe, surtout si on veut en rechercher la cause. Ce travail présente un vif intérêt, mais je n'ai pas l'intention d'étudier ici dans tous ses détails le phénomène d'entraînement du calcium ou du strontium par le baryum. Je me contenterai de rechercher si cet entraînement existe.

Sous le nom général de « *phénomènes d'entraînement* », on confond parfois le phénomène d'adsorption avec celui de la précipitation d'un sel. C'est ainsi que LEMARCHANDS (16) a montré que si on précipite le calcium dans un mélange de chlorures de calcium et de magnésium par l'oxalate d'ammonium, l'entraînement

du magnésium par l'oxalate de calcium était très faible, tandis que la plus grande partie du magnésium précipité était due au dépôt de sa solution de l'oxalate de magnésium.

Dans le cas qui nous intéresse, la quantité d'ions CrO_4^{4-} ajoutés à la solution sous forme de chromate de potassium se partage évidemment entre les ions Ba^{+} , Ca^{+} et K^{+} . La précipitation du calcium, si elle existe, est-elle due à un phénomène d'adsorption, ou simplement à ce fait que la quantité de chromate de calcium formée est telle que, non seulement on atteint la saturation de ce sel mais encore qu'on la dépasse et alors l'excès de chromate de calcium précipite. Il s'agirait, dans ce cas, d'une précipitation simultanée des deux chromates.

Pour être certain de discriminer les deux causes de la précipitation du chromate de calcium (ou de strontium), il faut pouvoir opérer dans une solution non saturée par ces chromates. Les conditions d'équilibre précédemment établies permettent de se placer dans de telles circonstances.

Non seulement j'envisagerai le cas d'une solution non saturée en chromate de calcium (ou de strontium), mais j'étudierai également le cas où la solution, à l'équilibre, est exactement saturée par ces chromates.

Dans les deux cas je ferai également varier la concentration en chlorure de baryum et en chlorure de calcium (ou de Sr), pour un même volume de liquide, tout en maintenant le même rapport entre les concentrations de ces chlorures, cela pour déterminer la variation de l'entraînement avec la quantité de sel précipité.

Je ferai donc deux groupes d'expériences, et chaque expérience comprendra deux essais identiques.

Entraînement de CrO^4Ca par CrO^4Ba

I. La solution a une concentration à l'équilibre en CrO^4Ca , égale à 2 millimolécules grammes par litre de solution.

	Concentrations		Volume de solution après précipitation
	BaCl^2	CaCl^2	
Expérience I	1,5	15	150
Expérience II	3,0	30	150

Les concentrations sont exprimées en millimolécules-grammes pour le volume occupé par la solution.

Calcul de la quantité de CrO^4K^2 nécessaire à la précipitation totale du baryum pour l'expérience I.

A 100° la solubilité du chromate de calcium est de 4,2 grammes pour 1.000 grammes de solution, soit 26,9 millimolécules-grammes. En fixant la concentration de ce corps à 2 millimolécules-grammes je me place donc bien dans le cas d'une solution non saturée par ce sel.

Je mets en expérience 15 millimol.-grs de CaCl^2 dans 150 grammes de solution, soit 100 millimol.-grs pour 1.000 grammes de solution. A l'équilibre, il en reste: $100 - 2 = 98$.

Pour cette concentration, le chlorure de calcium a un coefficient d'activité donné par sa courbe: $\gamma = 0,525$. Par conséquent:

$$A_{\text{CaCl}^2} = 98 \times 0,525 = 51,45$$

et par suite, nous aurons, à l'équilibre, et toujours pour 1000 grammes de solution:

$$C_{\text{BaCl}^2} = K_2 \frac{C_{\text{BaCrO}^4} \cdot A_{\text{CaCl}^2}}{C_{\text{CaCrO}^4}} = \frac{5,23 \cdot 10^{-3} \times 0,0465 \times 51,45}{2} = 6,256 \cdot 10^{-3}$$

Utilisant maintenant l'équation :

$$C_{\text{CrO}^4\text{K}^2} = K_1 \cdot C_{\text{CrO}^4\text{Ba}} \frac{A_{\text{KCl}}}{C_{\text{BaCl}^2}} \quad (K_1 = 6,532 \cdot 10^{-6})$$

je peux déterminer la concentration $C_{\text{CrO}^4\text{K}^2}$ qui existera à l'équilibre avec une activité arbitraire en KCl. Je fixerai celle-ci égale à celle réalisée par la précipitation totale du baryum, soit, dans cette expérience, égale à 3 millimol.-grs dans 150 de solution (20 dans 1000), puisqu'il y a production de 2 KCl lorsque 1 Ba disparaît. J'ai alors :

$$C_{\text{CrO}^4\text{K}^2} = 6,532 \cdot 10^{-6} \times 0,0465 \times \frac{400}{6,256 \cdot 10^{-3}} = 0,0194$$

chiffre qui, ramené à 150 grammes de solution, donne

$$0,0194 \times 0,15 = 0,003 \text{ millimol.-grs}$$

Je peux alors déterminer la quantité totale de chromate de potassium à employer pour la précipitation ; elle se compose :

- | | |
|--|-------------------|
| 1° de celle nécessaire à la précipitation totale du baryum. | 1,5 millimol.-grs |
| 2° de celle nécessaire pour former, à l'équilibre, la quantité voulue de CrO^4Ca , soit pour 150 gr. de solution.. | 0,3 |
| 3° de celle calculée plus haut.. | 0,003 |

Au total 1,803 millimol.-grs

Connaissant maintenant :

1° les quantités de BaCl^2 et de CaCl^2 mises en expérience,

2° la quantité de CrO_4K_2 nécessaire à la précipitation totale du baryum, j'opère de la façon suivante pour toutes les expériences.

Dans un ballon en pyrex dont le trait de jauge indique le volume occupé, à l'ébullition, par 150 grammes d'eau, j'introduis successivement les solutions de BaCl_2 et de CaCl_2 , puis j'ajoute une quantité d'eau suffisante pour qu'à l'ébullition le volume de la solution de chromate de potassium à ajouter pour la précipitation soit voisin du trait de jauge du ballon. J'ajoute goutte à goutte la solution de chromate de potassium dans la liqueur à l'ébullition, et je complète par de l'eau bouillante le volume du ballon jaugé. Je filtre immédiatement.

Le poids du précipité obtenu doit être comparé au poids de chromate de baryum pur qui aurait dû être réellement précipité.

Je le calcule ainsi pour la première expérience:

1,5 millimol.-grs de BaCrO_4 , soit..... 0 gr. 3803

dont il faut soustraire:

1° le chromate de baryum saturant la solution, soit pour	milligrs.	
150 grs de celle-ci.....	1,77	
2° celui resté en solution à l'état de chlorure et exprimé en chromate, soit, toujours pour 150 grs de solution:		0 gr. 0020
$6,2532 \cdot 10^{-3} \times 253,5 \times 0,15$	0,23	
A peser.....		<u>0 gr. 3783</u>

Pour toutes les expériences, j'ai procédé de la même façon.

Je donne ci-dessous le poids de précipité de chromate de baryum obtenu et le poids de chromate pur qui aurait du théoriquement être-pesé.

	CrO ⁴ Ba pesé	CrO ⁴ Ba à peser
	—	—
Expérience I	0,3918	0,3783
Expérience II	0,7848	0,7582

II. *La solution est saturée en chromate de calcium (26,9 millimol.-grs par litre).*

Voici les résultats obtenus dans les deux groupes d'expériences effectuées dans les mêmes conditions que dans le cas précédent.

	CrO ⁴ Ba pesé	CrO ⁴ Ba à peser
	—	—
Expérience I	0,3937	0,3785
Expérience II	0,7932	0,7587

L'entraînement du chromate de calcium est donc:

	Solution non saturée en CrO ⁴ Ca	Solution saturée en CrO ⁴ Ca
	—	—
Expérience I	0,0135	0,0152
Expérience II	0,0266	0,0345

Entraînement du chromate de strontium par le chromate de baryum.

Comme précédemment, j'ai étudié cet entraînement dans les deux hypothèses suivantes:

a) La solution n'est pas saturée en chromate de strontium. La solubilité de ce dernier corps, à 100°, n'étant indiquée dans aucun des ouvrages que j'avais à ma disposition, je l'ai déterminée. La moyenne de quatre expériences, à peu près concordantes, m'a donné comme solubilité à 100° : 0.59 gramme, soit 2,9 millimolécules-grammes par litre.

Je me suis encore servi des mêmes ballons, jaugés au volume occupé par 150 grammes d'eau bouillante, et pour chaque concentration de la solution en chromate de strontium, j'ai fait deux groupes d'expériences en faisant varier du simple au double les quantités des deux chlorures (BaCl^2 et SrCl^2) pour le même volume de solution.

I. *La solution a une concentration en chromate de strontium égale à une millimolécule-gramme par litre.*

J'ai obtenu les résultats suivants :

	CrO^4Ba pesé	CrO^4Ba à peser
	—	—
Expérience I	0,3832	0,3777
Expérience II	0,7638	0,7570

II. *La solution est saturée en chromate de strontium (2,9 millimol.-grs par litre).*

Résultats :

	CrO^4Ba pesé	CrO^4Ba à peser
	—	—
Expérience I	0,3880	0,3782
Expérience II	0,7730	0,7581

L'entraînement du chromate de strontium est :

	Solution non saturée en CrO^+Sr	Solution saturée en CrO^+Sr
Expérience I	0,0055	0,0098
Expérience II	0,0068	0,0149

Interprétation des résultats.

Qualitativement les expériences précédentes prouvent qu'il y a entraînement du CrO^+Ca et du CrO^+Sr formés dans les solutions, par le chromate de baryum. Cet entraînement a lieu en effet, bien qu'on se trouve en solution non saturée en chromate de calcium ou de strontium. Dans les essais faits, la concentration du chromate de calcium n'était que de 2 millimolécules-grammes par litre tandis que la saturation de ce sel correspond à une concentration de 27,9 millimolécules-grammes. Celle du chromate de strontium n'était que de 1 millimolécule-gramme, tandis que la saturation correspond à 2,9 millimolécules-grammes.

L'entraînement ne peut donc faire aucun doute. Celui du chromate de strontium est toutefois bien inférieur à celui du chromate de calcium.

Sous quelle forme cet entraînement a-t-il lieu ? C'est ce que j'examinerai dans un instant.

Quantitativement les résultats obtenus sont encore plus intéressants : à mon extrême surprise j'ai constaté que *l'entraînement était simplement proportionnel au poids de chromate de baryum précipité*, pour le chromate de calcium.

En effet, dans le cas de l'entraînement du calcium par le baryum, faisons les rapports du poids de chromate précipité au poids du chromate qui aurait dû

être obtenu d'après les données précédemment acquises; on trouve:

a) Dans la solution non saturée de CrO^+Ca :

$$\text{Expérience I} \quad \frac{0,3918}{0,3783} = 1,036$$

$$\text{Expérience II} \quad \frac{0,7848}{0,7582} = 1,033$$

b) Dans la solution saturée en CrO^+Ca :

$$\text{Expérience I} \quad \frac{0,3937}{0,3785} = 1,040$$

$$\text{Expérience II} \quad \frac{0,7932}{0,7587} = 1,045$$

Ainsi l'entraînement du chromate de calcium correspond quantitativement et respectivement à 3,6 et 3,3 % dans les deux premières expériences, à 4 et 4,5 % dans les deux dernières.

Les chiffres ci-dessus prouvent:

1° *Que cet entraînement est rigoureusement proportionnel au poids de chromate de baryum précipité et égal à 3,5 % de sa valeur.*

2° *Qu'il ne croit que très faiblement avec la quantité de chromate de calcium existant en solution.* — Il passe en effet de 3,5 à 4,2 %. On pourra donc, en pratique, le considérer comme égal à 3,9 % avec une erreur de $\pm 1/10$, c'est-à-dire qu'on pourra affirmer l'exactitude du dosage du baryum, en présence du calcium à 0,4 % près, ce qui est une belle approximation.

Pour le chromate de strontium, nous obtenons:

a) Dans la solution non saturée de CrO_4Sr :

$$\text{Expérience I} \quad \frac{0,3832}{0,3777} = 1,015$$

$$\text{Expérience II} \quad \frac{0,7638}{0,7570} = 1,009$$

b) Dans la solution saturée en CrO_4Sr :

$$\text{Expérience I} \quad \frac{0,3880}{0,3782} = 1,026$$

$$\text{Expérience II} \quad \frac{0,7730}{0,7581} = 1,020$$

L'entraînement du chromate de strontium correspond donc quantitativement et respectivement à 1,5 et 0,9 % dans les deux premières expériences, à 2,6 et 2,0 % dans les deux dernières.

Nous pouvons conclure.

1° *Que cet entraînement est encore proportionnel au poids de chromate de strontium précipité et égal à 1,25 % de sa valeur.*

2° *Qu'il ne croît que très faiblement avec la quantité de chromate de strontium existant en solution, passant de 1,25 à 2,3 %. Pratiquement on peut le considérer comme égal à 1,8. On pourra donc affirmer l'exactitude du dosage du baryum en présence de strontium à 0,05 % près en considérant l'entraînement du strontium égal à 1,8 % en moyenne — approximation encore plus intéressante que dans le cas du calcium.*

Quant à la question de connaître la cause de l'entraînement du chromate de calcium il ne paraît guère y avoir de doute sur sa nature physique. En effet,

s'il s'agissait d'un entraînement de nature chimique, la proportion entraînée serait probablement beaucoup plus forte. Le calcul montre ici que 100 molécules de chromate de baryum précipité entraînent 6.2 molécules (environ) de chromate de calcium, ce qui correspondrait à une combinaison définie de formule $17 \text{CrO}^4\text{Ba}$, CrO^4Ca . Il est vrai de dire que si les trois chromates (Ba, Sr, Ca) sont isomorphes, ils peuvent former des cristaux mixtes, mais alors on devrait précisément dans les solutions solides formées, observer un rapport quelconque entre les quantités de CrO^4Ba et de CrO^4Ca dans le corps précipité.

Il semble donc plus logique d'admettre que l'adsorption du CrO^4Ca en solution s'effectue par la surface des grains de CrO^4Ba qui se forment, ce qui explique la proportion relativement faible de CrO^4Ca fixé par le précipité, et la constance de cette proportion, explicable, puisque la précipitation s'effectue toujours dans les mêmes conditions physiques.

CHAPITRE II

Conclusions.

Méthode de séparation des métaux alcalino-terreux.

Les faits qui précèdent me permettent de préconiser une méthode de séparation des trois métaux alcalino-terreux beaucoup plus précise que celles qui ont été données jusqu'ici.

Limites d'emploi de la méthode.

Il est bien évident que la possibilité de séparation dépend des proportions relatives du baryum, du strontium et du calcium contenues dans le produit à analyser.

Ces proportions sont liées à la solubilité des trois chromates.

Ces solubilités, à 100°, sont les suivantes :

CrO^4Ba en millimolécules-grammes par litre	0,0465
CrO^4Sr en millimolécules-grammes par litre	2,9
CrO^4Ca en millimolécules-grammes par litre	26,9

Il est donc évident que les proportions relatives suivantes devront être réalisées dans la dissolution pour permettre une séparation :

$$\frac{\text{Ba} > 0,0465}{\text{Sr} < 2,9} = 0,016 \text{ entre le baryum et le strontium.}$$

$$\frac{\text{Ba} > 0,0465}{\text{Ca} < 26,9} = 0,0017 \text{ entre le baryum et le calcium.}$$

Il faudra donc une valeur supérieure à ce rapport pour être dans des conditions convenables de séparation, sinon les chromates de strontium et de calcium précipiteraient, alors que le chromate de baryum resterait en solution. Le raisonnement précédent est bien entendu approximatif puisqu'il n'est basé que sur la considération des solubilités des chromates qui sont loin d'être seules à jouer dans l'étude de la séparation, comme nous l'avons démontré. Néanmoins ces conclusions représentent un ordre de grandeur que doivent réaliser les proportions des trois alcalino-terreux, pour que leur séparation devienne possible.

Il faut donc :

1° Que la quantité de strontium ne soit pas (en atome grs) plus de 60 fois supérieure à celle du baryum :

2° Que la quantité de calcium ne soit pas (en atomes grs) plus de 550 fois supérieure à celle du baryum.

Dans ces conditions, en faisant, d'un mélange défini des trois sels, une solution dont la concentration en sel de baryum est égale à 46 millimol.-grs par litre (soit 9,5 grs), le maximum de précision du dosage sera inférieur à 1/50. La méthode permettra d'ailleurs de connaître à 4 0/00 près la précision à en attendre.

On voit donc quelles sont les possibilités de la méthode. Nous supposons que nous sommes dans les limites où elle est utilisable, limites généralement réalisées dans la pratique puisque les deux métaux les plus abondants sont le baryum et le calcium, le stron-

tium étant l'élément le plus rare et le moins abondant. Néanmoins on recherchera d'abord qualitativement les trois métaux, puis on procèdera à une première analyse quantitative approchée par l'une des méthodes généralement utilisées. Par exemple, on amènera à l'état de nitrates le mélange des sels de baryum-strontium-calcium. En traitant par l'alcool absolu, on séparera le nitrate de calcium seul soluble, et on dosera le calcium séparé sous forme d'oxalate, gravimétriquement ou même volumétriquement. Les nitrates de baryum et strontium, insolubles dans l'alcool absolu, seront alors mis en solution. On amènera le baryum à une concentration voisine, par exemple, de 14 0/00 (1/10 d'atome gr. par litre) et on précipitera la solution par un excès de chromate de potassium. Si l'opération porte sur 50 cmc. de solution, on précipitera environ un gramme de CrO_4Ba . Le strontium pourra s'obtenir par précipitation à l'état de sulfate, ou par différence si cela est possible sans trop grande erreur.

On obtiendra ainsi un premier résultat approximatif qui nous permettra un dosage précis et sûr du baryum dans le mélange, par la méthode résultant de notre étude.

Supposons, par exemple, que l'analyse approximative précédente ait donné pour la solution des chlorures alcalino-terreux les nombres suivants :

Concentration par litre :

$\frac{2}{100}$ atome gr. de Ba, soit 20 millimolécules-gr. de Ba

$\frac{1}{100}$ atome gr. de Sr, soit 10 millimolécules-gr. de Sr

$\frac{5}{100}$ atome gr. de Ca, soit 50 millimolécules-gr. de Ca.

Nous allons :

1° Déterminer toutes les conditions expérimentales des opérations.

2° Calculer les erreurs provenant du maintien du baryum en solution.

3° Calculer les quantités de chromates de calcium et de strontium entraînées, et par conséquent déterminer avec une erreur égale à 0,4 % près la proportion du baryum existant dans la solution à analyser.

I. Détermination des conditions expérimentales d'opération.

Nous voulons éviter la précipitation des chromates de strontium et de calcium. Nous devons donc, en premier lieu, nous fixer les concentrations à réaliser pour ces sels, de telle sorte qu'elles soient assez éloignées de celles de leurs solutions saturées. Il est nécessaire cependant de tenir compte de ce que leur présence dans la solution augmente lorsque la concentration de CrO^4K^2 est plus forte. Il ne faut pas oublier ce principe général d'analyse que le réactif précipitant doit être en excès. Pour toutes ces raisons, nous réaliserons une concentration en CrO^4Sr et CrO^4Ca voisine de la moitié de celle qui correspond à leur solution saturée. Les solutions saturées de ces sels contiennent :

CrO^4Sr	2,9	millimolécules-grammes	par litre
CrO^4Ca	26,9	—	—

Je fixerai donc, par exemple, à une millimolécule-gramme par litre la concentration de CrO^4Sr à réaliser et à 10 millimol.-grs par litre celle de CrO^4Ca . Il suffit maintenant de se reporter aux calculs et au raisonnement déjà faits (pages 76-77) pour déterminer

les conditions créant ces concentrations dans la solution.

Notons tout d'abord les faits suivants:

Dix millimol.-grs de SrCl^2 étant mises en expérience, 9 subsisteront à l'état de chlorure après précipitation, puisque une seule passera à l'état de chromate. Nous aurons donc à l'équilibre 1 millimol.-gr. de CrO^4Sr et 9 millimol.-grs de SrCl^2 dont l'activité sera $A_{\text{SrCl}^2} = 9 \times 0,94 = 8,5$, 0,94 étant, d'après la courbe de la page 54, le coefficient d'activité de ce sel.

Nous ferons le même calcul pour CaCl^2 . Sur les 50 millimol.-grs de CaCl^2 mises en expérience, 10 sont transformées à l'équilibre en chromate CrO^4Ca . Il en reste donc en solution 40 millimol.-grs et on aura $A_{\text{CaCl}^2} = 40 \times 0,7 = 28$, 0,7 étant le coefficient d'activité de CaCl^2 correspondant à cette concentration.

Ces données nous permettent maintenant de calculer la concentration de BaCl^2 dans la solution en équilibre avec le précipité de chromate de baryum. CaCl^2 va dissoudre une certaine quantité de ce sel et la concentration du BaCl^2 qui en résultera sera donnée par la formule (voir page 65).

$$C_{\text{BaCl}^2} = \frac{K_2 C_{\text{BaCrO}^4} A_{\text{CaCl}^2}}{C_{\text{CaCrO}^4}} = \frac{5,23 \cdot 10^{-3} \times 0,0465 \times 28}{40} = 6,8 \cdot 10^{-4}$$

De même SrCl^2 présent à l'équilibre maintiendra en solution une concentration en BaCl^2 égale à (voir formule, page 66).

$$C_{\text{BaCl}^2} = K_3 \frac{C_{\text{BaCrO}^4} A_{\text{SrCl}^2}}{C_{\text{SrCrO}^4}} = \frac{6,64 \cdot 10^{-3} \times 0,0455 \times 8,5}{1} = 2,6 \cdot 10^{-3}$$

Ces quantités de BaCl^2 libérées dans la solution, maintiendront en équilibre une concentration de CrO^4K^2 donnée par l'équation (voir page 77):

$$C_{\text{CrO}^4\text{K}^2} = K_1 \frac{C_{\text{CrO}^4\text{Ba}} A_{\text{KCl}}^2}{C_{\text{BaCl}_2}} \text{ où } K_1 = 6,532 \cdot 10^{-6}$$

La concentration de KCl dans la solution sera constituée approximativement:

1° Par le chlorure de potassium formé dans la précipitation du baryum, soit par litre de solution

$$20 \times 2 = 40 \text{ millimol.-grs de KCl}$$

2° Par la quantité de KCl résultant de la formation de:

1 millimol.-gr. de CrO^4Sr	2 millimol.-grs de KCl
10 — de CrO^4Ca	20 — de KCl

au total 62 millimolécules-grammes. Pour cette concentration, le coefficient d'activité de KCl est $\gamma = 0,88$ (voir courbe d'activité, page 52).

Par conséquent l'action solubilisante de CaCl_2 se manifesterà par la présence à l'équilibre d'une concentration en CrO^4K^2 égale à:

$$C_{\text{CrO}^4\text{K}^2} = \frac{6,532 \cdot 10^{-6} \times 0,0465 \times (62 \cdot \gamma)^2}{6,8 \cdot 10^{-4}} = 1,3 \text{ millimol.-grs.} \quad (1)$$

Celle de SrCl_2 sera de:

$$C_{\text{CrO}^4\text{K}^2} = \frac{6,532 \cdot 10^{-6} \times 0,0465 \times (62 \cdot \gamma)^2}{2,6 \cdot 10^{-3}} = 0,34 \text{ millimol.-grs.} \quad (2)$$

Les concentrations en CrO^4K^2 seront donc respectivement augmentées de 1.3 et 0.34 soit au total 1.64 millimol.-gr., d'après les calculs des équations (1) et (2).

La quantité totale de CrO^4K^2 à utiliser pour la précipitation de 1000 grammes de solution sera donc la somme:

1. De celle nécessaire pour précipiter 20 millimol.-grs de Ba.. 20 m/mol.-grs
2. De celle nécessaire pour former 1 millimol.-gr. de CrO^4Sr 1 m/mol.-gr.
3. De celle nécessaire pour former 10 millimol.-grs de CrO^4Ca .. 10 m/mol.-grs
4. De celle nécessaire pour maintenir les conditions de précipitation définies ci-dessus, soit.. 1,64 m/mol.-gr.

Au total..... 32,64 m/mol.-grs

soit 6,35 grs de chromate de potassium.

II. Détermination, au moyen des abaques, de la quantité de baryum restée en solution.

Cette détermination est extrêmement facile puisque nous connaissons, à l'équilibre, les concentrations de tous les sels qui y prennent part. En effet nous avons en présence :

1.64 millimol.-gr. de CrO^4K^2 (0,32 0/00 de ce sel) —

62 millimol.-grs KCl . $\Lambda_{\text{KCl}} = 62 \times 0,88 = 54,5$.

10 millimol.-grs de CrO^4Ca (1,56 0/00 de ce sel) —
 CaCl^2 Activité = 28.

1 millimol.-gr. de CrO^4Sr (0,203 0/00 de ce sel) —
 SrCl^2 Activité = 8,5.

Les abaques nous indiquent alors comme présents à l'équilibre les quantités :

Abaque CrO^4K^2 — KCl 0,12 milligrammes

— CrO^4Ca — CaCl^2 0,14 —

— CrO^4Sr — SrCl^2 0,74 —

Il y aura donc en solution :

$11,81 + 0,12 + 0,14 + 0,74 = 12,81$ milligrammes
de baryum par litre.

III. *Calcul du poids de chromates de calcium et de strontium entraînés par le chromate de baryum précipité.*

Nous avons opéré dans une solution non saturée de ces chromates. Nous savons que l'entraînement du calcium est de 3,9 % du poids du CrO^4Ba , que celui du CrO^4Sr est de 1,8 %.

Soit P le poids de CrO^4Ba pesé. C'est la somme des trois chromates existant dans le précipité:

$$P = p_{\text{CrO}^4\text{Ba}} + p_{\text{CrO}^4\text{Sr}} + p_{\text{CrO}^4\text{Ca}}$$

d'autre part, on a :

$$\frac{p_{\text{CrO}^4\text{Ca}}}{p_{\text{CrO}^4\text{Ba}}} = a \qquad \frac{p_{\text{CrO}^4\text{Sr}}}{p_{\text{CrO}^4\text{Ba}}} = b$$

d'où on tire facilement:

$$p_{\text{CrO}^4\text{Ba}} = \frac{P}{1 + a + b}$$

IV. Il sera maintenant facile de calculer d'une manière très précise le poids de baryum existant dans la solution: il se compose du poids du baryum existant dans le précipité obtenu, auquel on ajoutera celui existant dans la solution (ici: 12,81 milligrammes par litre). Ce sera donc:

$$p_{\text{CrO}^4\text{Ba}} + 12,81 \quad (\text{exprimés en } \text{CrO}^4\text{Ba}).$$

Remarque.

On observera que la solubilité du CrO^4Ba dans les solutions de KCl , CaCl^2 et SrCl^2 est faible. Cependant pour les concentrations assez fortes, la solubilité n'est

pas négligeable et il est bon dans un dosage précis d'en tenir compte. Seule, l'étude précise à laquelle je me suis livré, était capable de résoudre cette question.

La méthode de dosage que je préconise permet, non seulement de doser d'une manière particulièrement exacte le baryum, mais aussi de l'exécuter directement sur la solution des chlorures sans avoir à séparer les trois métaux (particulièrement sous forme de nitrates par l'alcool éthéré). Elle ne peut, il est vrai, être utilisée que lorsque les proportions de baryum-strontium-calcium sont connues approximativement et exige pour être appliquée rigoureusement la détermination préalable des concentrations de ces métaux. Mais toutes les méthodes concernant cette séparation, au cas où ces proportions sont inconnues, exigent également cette détermination approximative et aucune ne peut être comparée comme précision à celle que j'ai établie.

SIXIÈME PARTIE

RÉSUMÉ

Mon travail expérimental comporte deux parties:

1. Etude des équilibres qui se produisent lors de la précipitation du baryum, en présence de strontium et de calcium, par le chromate de potassium.

2. Etude de l'entraînement des chromates de calcium et de strontium par le précipité de chromate de baryum.

La première étude m'a conduit aux déterminations suivantes:

a) La solubilité dans l'eau, à 100 degrés, des chromates de baryum et de strontium dont les valeurs n'étaient pas connues d'une manière sûre.

b) La solubilité du chromate de baryum dans les solutions de chlorures de potassium, de calcium et de strontium.

Ces déterminations longues et délicates m'ont permis de constater que la loi d'action de masse s'applique d'une manière très satisfaisante aux équilibres de ces corps minéraux en solution. La valeur de la constante d'équilibre est assez satisfaisante. Néanmoins, j'ai cru bon, en m'appuyant sur les résultats obtenus par Mme J. LEMARCHANDS, d'introduire la notion d'activité de façon à me servir d'une constante

de valeur parfaitement précise. Cela m'a amené à tracer les courbes d'activité des solutions des trois chlorures de potassium, calcium, strontium.

Les courbes d'activité des solutions de ces sels à 100° présentent un abaissement continu du coefficient d'activité, sans que pour les concentrations les plus élevées qui ont été étudiées, on puisse trouver un relèvement de ce coefficient ainsi qu'on l'a observé pour la température ordinaire dans le cas d'autres électrolytes.

Ces courbes présentent un intérêt à part leur utilité pour les calculs nécessaires au dosage précis du baryum.

Leur tracé m'a montré l'influence curieuse de la dimension des particules de chromate de baryum. Une déformation de la courbe en résulte, qui montre encore une fois l'influence de la dimension des phases solides dans les réactions chimiques.

L'application de la loi d'action de masse m'a permis de déterminer les conditions d'équilibre à 100° de la précipitation du chromate de baryum. La connaissance, par leur détermination expérimentale, des constantes d'équilibre, conduit à la possibilité de calculer, dans les circonstances qu'on désire, les concentrations des sels à l'équilibre de précipitation.

J'ai également tracé les abaques de solubilité du chromate de baryum en fonction des concentrations pour les trois couples: $\text{CrO}^+\text{K}^2\text{—KCl}$; $\text{CrO}^+\text{Ca—CaCl}_2$; $\text{CrO}^+\text{Sr—SrCl}_2$. Ces abaques évitent les calculs des concentrations d'équilibre dans la solution précipitée contenant BaCrO_4 . Elles ne tiennent pas compte de la solubilité du chromate de baryum.

Ces déterminations expérimentales m'ont montré que la solubilité du chromate de baryum dans l'eau pure

est beaucoup plus importante que celle qui résulte de l'action dissolvante des trois chlorures de potassium, strontium et calcium. Elles donnent exactement les valeurs de ces solubilités dans les conditions de la précipitation.

Le problème de la solubilisation du baryum dans la solution précipitée est donc *entièrement et exactement résolu* par les essais effectués et c'est là une précision qui n'avait jamais été donnée.

La deuxième étude résoud une autre cause d'inexactitude qu'on rencontre dans cette séparation du baryum des autres alcalino-terreux. J'ai montré en effet que dans des conditions précises de précipitation, le poids de chromate de baryum à obtenir était parfaitement calculable. Or l'expérience montre que le poids obtenu dans le cas d'une solution non saturée en chromate de calcium ou en chromate de strontium est supérieur à celui qu'il devrait être. Il y a donc entraînement du calcium et du strontium en solution.

Or j'ai pu constater quelles sont les lois de cet entraînement: celui-ci est proportionnel à la masse de chromate de baryum précipité sans que la concentration des chromates de calcium ou de strontium influe sensiblement sur la proportion entraînée. 3,9 % de CrO^4Ca viennent s'additionner au CrO^4Ba précipité, de même 1,8 % de CrO^4Sr viennent s'ajouter au même CrO^4Ba précipité.

Ces données, extrêmement importantes, me permettent de résoudre d'une manière totale et rigoureuse la précipitation du chromate de baryum puisque, d'une part les phénomènes d'équilibre me donnent la quantité de baryum restée en solution, d'autre part la connaissance du taux d'entraînement me fixe les quantités de CrO^4Ca et CrO^4Sr contenues dans le précipité de chromate de baryum.

J'ai donc pu établir une méthode précise de dosage du baryum en présence des autres métaux alcalino-terreux, et j'ai montré sur un exemple de quelle manière elle devait être utilisée. Le problème est donc résolu dans toute sa généralité.

Il semble que l'entraînement du calcium et du strontium est un phénomène physique : je me propose d'ailleurs de revenir dans la suite sur cette question en déterminant les causes de l'entraînement.

APPENDICE

Stabilité du chromate de baryum aux températures élevées.

Au début de ce travail, j'avais l'intention de me servir d'appareils en porcelaine et de faire les évaporations, séchages et calcinations de précipités dans des étuves et moufles chauffés au gaz.

J'ai été amené à faire différentes observations sur la stabilité du chromate de baryum, observations que je consigne ici et qui m'ont démontré la nécessité de l'emploi d'appareils en platine et pour les calcinations, de fours et moufles électriques.

I. — Action des gaz réducteurs (gaz d'éclairage) sur le chromate de baryum.

J'ai calciné dans un moufle ordinaire à gaz du chromate de baryum jusque vers 900° , dans une capsule en platine. J'ai observé qu'il y avait décomposition, avec formation de baryte mise en évidence par la phénolphaléine. La coloration passe du jaune au vert (formation de Cr^2O^3).

II. — Action de la silice sur le chromate de baryum.

J'ai également calciné au four électrique, dans un creuset de *porcelaine* du chromate de baryum. J'ai observé la même coloration verte, mais sans formation de baryte. Il y a très probablement formation de silicate de baryum et de CrO^3 , décomposé lui-même en oxygène et en sesquioxyde de chrome Cr^2O^3 .



La silice active donc la décomposition du chromate de baryum comme elle active la décomposition du sulfate de chaux (17).

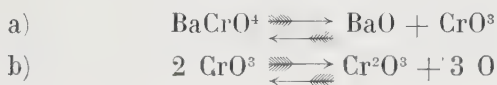
III. — Action des hautes températures sur le chromate de baryum.

J'ai chauffé à plusieurs reprises et chaque fois pendant une durée de sept à huit heures, dans un creuset en platine et au four électrique un poids de chromate de baryum égal à 5,3013 grs. La coloration est passée lentement à un jaune verdâtre très peu accentué. Les résultats obtenus sont mentionnés dans le tableau ci-après :

Tempé- rature	Temps de chauffe	Poids ajouté pour l'équilibre	Perte de Poids totale	Perte de poids totale o/o	Perte de poids partielle o/o	Perte de poids o/o par heure
»	»	2 4615	»	»	»	»
450°	7 ^h	2,4634	0,0019	0,03584	0,03584	0,00512
1000°	7 ^h	2,4724	0,0109	0,20561	0 16977	0,02425
1000°	7 ^h	2,4770	0,0155	0,29238	0,08677	0,01240
1000°	7 ^h	2,4804	0 0189	0,35652	0,06414	0 00918
1000°	7 ^h	2,4829	0,0214	0,40367	0,04715	0 00674
1000°	8 ^h	2,4848	0,0233	0,43951	0,03584	0,00448
1000°	7 ^h	2,4864	0 0249	0,46969	0,03018	0,00431
1000°	7 ^h	2,4873	0,0258	0,48667	0,01698	0,00243
1000°	7 ^h	2,4880	0,0265	0 49987	0,01320	0,00189
1000°	7 ^h	2,4886	0 0271	0 51119	0,01132	0,00162
1000°	7 ^h	2,4890	0,0275	0 51874	0,00755	0,00108
1000°	7 ^h	2,4893	0,0278	0,52440	0,00566	0,00081

Des chiffres ci-dessus, on peut conclure que le chromate de baryum est très stable et peut être calciné fortement sans subir de décomposition. En effet, après 78 heures de calcination à 1000 degrés, 5,3 grs de chromate de baryum n'ont perdu que 0,0278 gr., soit environ 1/200^e du poids primitif, et peut-être le chromate mis en expérience conservait-il encore quelque trace d'humidité.

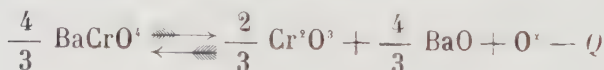
D'ailleurs le calcul confirme ces résultats expérimentaux. J'admets que les réactions successives qui se produisent sont les suivantes:



ou bien :



ce qui donne par addition de a' et b' :



Les chaleurs de formation, à pression constante, exprimées en K joules, sont :

BaCrO ₄ précipité	1398
Cr ₂ O ₃ fondu	583
BaO fondu	557

d'où, $Q = 375$ K joules, soit 89500 caloris.

La formule approximative de NERNST me donne alors à 1000°.

$$\log p_{\text{O}_2} = \frac{-89,500}{457 \times 1273} + 1,75 \log 1273 + 2,8$$

c'est-à-dire pour pression de O₂ à 1000 degrés :

$$p_{\text{O}_2} = 7,13 \cdot 10^{-8} \text{ m/m}$$

c'est-à-dire une pression nulle.

Conclusion.

Je peux conclure que du chromate de baryum pur, dans une atmosphère sans gaz réducteurs et en l'absence d'un corps agissant pour libérer CrO₃ n'est pas pratiquement dissocié à 1000 degrés.

Il faut donc opérer les dosages dans du platine.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) H. LE CHATELIER. — La méthode scientifique et son application à la chimie analytique. (*Chimie et Industrie*, t. VI, 1921, pp. 423-429).
- (2) Mme J. LEMARCHANDS. — Contribution à l'étude de la séparation quantitative du baryum et du calcium. (*Thèse Sciences*, Lyon, 1928).
- (3) KOHLRAUSCH et ROSE. — *Zeitschrift physik-chemie*, 12, 241.
- (4) LEWIS et RANDALL. — *Thermodynamics*.
- (5) P. SCHWEITZER. — *Zeitschrift f. Anal. Chemie* (1890), p. 414.
- (6) FRÉSÉNIUS. — *Zeitschrift f. Anal. Chemie* (1890), p. 418.
- (7) ATHERTON SEIDELL. — « *Solubilities of Inorganic and organic Compounds* », Gauthiers-Villars, 1928.
- (8) FRÉSÉNIUS. — *Traité d'analyse chimique quantitative*, 8^e édit. Masson et Cie, 1909.
- (9) CHESNEAU. — *Principes théoriques et pratiques d'analyse minérale*. Librairie Polytechnique, Ch. Béranger, 1912.
- (10) TREADWELL. — *Chimie analytique*, t. II : Analyse quantitative. Dunod, Paris 1912.
- (11) FRÉSÉNIUS. — *Zeitschrift f. Anal. Chemie* (1890), p. 427.
- (12) ABEGG. — *Handbuch der anorg. chemie* (2), t. II, p. 247.

- (13) P. JOB. — *Les mesures physiques appliquées à la chimie* (Doin, éditeur). p. 213.
 - (14) H. HULETT. — *Zeitschrift physik-chemie*, 37, 383, 1901.
 - (15) TOPORESCU. — *Les entraînements par les précipités* (Thèse Sciences, Paris, 1922).
 - (16) M. LEMARCHANDS. — *Recherches sur les phénomènes d'entraînement* (Thèse Sciences, Lyon, 1926).
 - (17) G. MARCHAL. — *Contribution à l'étude de la dissociation des sulfates métalliques et de quelques réactions du sulfate de chaux* (Thèse Sciences, Paris, 1925).
-

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
Introduction	5

PREMIÈRE PARTIE

PRÉLIMINAIRES

Chapitre premier

Etude théorique et historique	7
Application de la loi des phases	9
Application de la loi d'action de masse.....	11
Etat actuel de la question	12
Recherches antérieures sur les méthodes de séparation	13

Chapitre II

Plan du travail	17
-----------------------	----

DEUXIÈME PARTIE

Chapitre premier

A. Préparation des corps purs	21
B. Appareils utilisés et technique des opérations analytiques	24

Chapitre II

Solubilité du chromate de baryum dans l'eau distillée à 100 degrés	27
Solubilité du chromate de baryum dans les solutions de chlorure de potassium à 100 degrés	31
Solubilité du chromate de baryum dans les solutions de chlorure de calcium à 100 degrés	35
Solubilité du chromate de baryum dans les solutions de chlorure de strontium à 100 degrés	37

TROISIÈME PARTIE

Pages

CALCUL DES CONSTANTES

Chapitre premier

Calcul préliminaire des concentrations	39
Calcul général des concentrations à l'équilibre	40
Calcul des constantes d'équilibre	42

Chapitre II

Calcul des coefficients d'activité	47
Détermination des coefficients d'activité des solutions de chlorure de potassium	47
Détermination des coefficients d'activité des solutions de chlorure de calcium	50
Détermination des coefficients d'activité des solutions de chlorure de strontium	51
Courbe des coefficients d'activité du chlorure de potassium	52
Courbe des coefficients d'activité du chlorure de calcium	53
Courbe des coefficients d'activité du chlorure de strontium	54

Chapitre III

Examen et discussion des résultats obtenus.....	55
Discussion des équations donnant $\gamma = f(c)$	55
Explication de la courbe $\gamma = f(c)$	61

QUATRIÈME PARTIE

Chapitre premier

Abaques de solubilité	63
Abaque relatif à la solubilité du chromate de baryum dans les solutions de chlorure de potassium ...	63
Abaque relatif à la solubilité du chromate de baryum dans les solutions de chlorure de calcium.....	65
Abaque relatif à la solubilité du chromate de baryum dans les solutions de chlorure de strontium....	66
Indications fournies par les abaques	66
Conséquences des résultats précédemment acquis..	67

CINQUIÈME PARTIE

Pages

PRÉCIPITATION SIMULTANÉE DES MÉTAUX ALCALINO-TERREUX

Chapitre premier

Entraînement des chromates de calcium et de strontium par le chromate de baryum.....	74
Entraînement du chromate de calcium par le chromate de baryum	76
Entraînement du chromate de strontium par le chromate de baryum	79
Interprétation des résultats	81

Chapitre II

Conclusions. Méthode de séparation des métaux alcalino-terreux	8
--	---

SIXIÈME PARTIE

RÉSUMÉ	95
--------------	----

Appendice.

Stabilité du chromate de baryum aux températures élevées	99
Action des gaz réducteurs sur le chromate de baryum	99
Action de la silice sur le chromate de baryum....	100
Action des hautes températures sur le chromate de baryum	100
Bibliographie	103
Table des matières	105

TABLE DES COURBES ET DES TABLEAUX

Tableau n° 1	33
Tableau n° 2	36
Tableau n° 3	38
Tableau n° 4	43
Tableau n° 5	44
Tableau n° 6	45
Courbe n° 1	52
Courbe n° 2	53
Courbe n° 3	54
Abaque n° 1	70
Abaque n° 2	71
Abaque n° 3	72

SECONDE THÈSE

Proposition donnée par la Faculté

**Activité optique
et constitution de la molécule**

LU ET ACCEPTÉ.

Les membres du Jury :

R. LOCQUIN,

J. THOVERT

M. LEMARCHANDS.

VU ET APPROUVÉ.

*Le Doyen de la Faculté,
des Sciences,*

V. GRIGNARD.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER,

Lyon le 17 mai 1933

Le Recteur

Président du Conseil de l'Université,

A. LIRONDELLE.

